This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

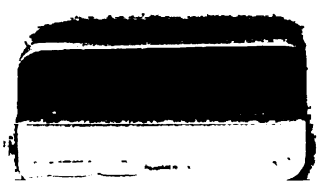
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Library
of the
University of Wisconsin



Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls N. Y. — Dr. H. Alexander, Chemiker, Berlin. — Dr. P. Askenasy, Direktor des Konsortiums für elektrochemische Industrie, Nürnberg. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électrochimique", Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N. Y. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J. Bronn, Chemiker, Berlin-Wilmersdorf. — D. Chieraviglio, Ingenieur, Avigliana, Turin. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls, N. Y. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — G. Gin, Elektrometallurg, Paris. — Dr. Ing. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. G. Hausdorff, vereideter Chemiker, Essen. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Staatsrat A. Krakau, Professor am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. Ing. O. v. Miller, Kgl. Baurat, München. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — Reg.-Rat A. Nettel, Mitglied des Patentamtes, Berlin. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. W. Palmaer, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Peters, Dozent an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dr. P. Rehländer, Chemiker, Berlin-Halensee. — Dr. J. W. Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — A. J. Rossi, Elektrometallurg, New York. — Dr. Ing. M. Schlöller, Chemiker, Bernburg. — E. Stassano, Elektrochemiker, Rom. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, NewYork. — M. v. Uslar, Dipl. Hütteningenieur der Siemens & Halske A. G., Berlin. — Dr. J. Zellner, Professor an der Staatsgewerbeschule, Bielitz. — Dr. Th. Zettel, Elektrochemiker, Wien

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin.

XXI. Band.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1905.

Die

Elektrolyse geschmolzener Salze.

Zweiter Teil:

Das Gesetz von Faraday; die Überführung und Wanderung der Ionen; das Leitvermögen.

Von

Richard Lorenz,
Dr. phil., o. Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie am eidg. Polytechnikum in Zürich.

Mit 59 in den Text gedruckten Abbildungen.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1905.

98377
JUL 26 1906

Vorwort.

In dem vorliegenden zweiten Teil der Monographie „Die Elektrolyse geschmolzener Salze“ habe ich alles über das Faradaysche Gesetz, die Überführung und Wanderung der Ionen und über das Leitvermögen bekannt Gewordene zusammengestellt. Ich hoffe, keine wesentliche Arbeit übersehen zu haben. Während in dem ersten Teil („Monographien über angewandte Elektrochemie“, Bd. XX, Halle a. S. 1905), welcher sich mit den präparativen Tatsachen beschäftigt, eine Anordnung des Materials nach Elementen und Verbindungen zulässig war, erwies es sich als zweckmässig, in diesem Teile die Ordnung nach den Gesichtspunkten der systematischen Elektrochemie zu treffen. Es ist also hier eine Elektrochemie des geschmolzenen Zustandes geschrieben, die in dem folgenden (dritten) Teile: „Elektromotorische Kräfte“ zu Ende geführt werden wird. Eine derartige Zusammenstellung existiert meines Wissens bisher nicht und dürfte daher vielleicht willkommen sein. Durch die grossen und grundlegenden Erkenntnisse und Entdeckungen der letzten Dezennien ist die theoretische Elektrochemie wesentlich auf dem Gebiete der wässerigen Lösungen gefördert worden und demgegenüber scheint die Erforschung der Elektrolyse des schmelzflüssigen Zustandes fast in Vergessenheit gekommen zu sein. Vielleicht wird es manchem wie ein Blick in eine fremde Welt vorkommen, wenn er sich hier zum ersten Male dem gesamten Tatsachenmaterial einer Elektrochemie des schmelzflüssigen Zustandes gegenüber befindet. Freilich wird man dann anderseits bald bemerken, dass nicht alles so wohlgefügt ist, wie bei den Lösungen. In dem einen Falle ist eben das Lehrgebäude der Vollendung nahe, während es in dem anderen kaum in den Grundrissen fertig ist. Einer der Gründe hierfür liegt vielleicht in den grösseren experimentellen Schwierigkeiten auf diesem Gebiete, welche ein Hemmnis für den rascheren Fortschritt bildeten. Manche Störungen treten hier hervor, deren Erkenntnis eben erst begonnen hat. Durch die Entdeckung der sogen. „Metallnebel“ ist es möglich geworden, diese im grossen und ganzen zu übersehen und in einzelnen Fällen

erschöpfend zu behandeln. Die Methodik der experimentellen Handhabung geschmolzener Salze klärt sich in allen ihren Teilen mehr und mehr ab, so dass wohl die Zeit nicht mehr fern sein wird, wo man auch auf diesem Gebiete quantitative und von theoretischen Gesichtspunkten geleitete Arbeit in grösserer Zahl erwarten darf. Wenn es mir nicht bloss gelungen wäre zu zeigen, was in dieser Hinsicht schon vorliegt, sondern wenn dieses Buch auch dazu beitragen würde, die Einsicht zu verbreiten, dass noch recht viel zu tun übrig ist, und wenn es vielleicht zur Mitarbeit an diesem schönen Gegenstande ermunterte, so wäre das der schönste Lohn meiner Arbeit.

Zürich, Pfingsten 1905.

Richard Lorenz.

Inhaltsverzeichnis.

Die Elektrolyse geschmolzener Salze.

Zweiter Teil: Das Gesetz von Faraday; die Überführung und Wanderung der Ionen; das Leitvermögen.

Seite

A) Das Gesetz von Faraday 1

1. Die Begründung des Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion bei der Elektrolyse geschmolzener Salze durch Faraday 1

Faradays Methode 1, 2. Elektrolyse von Bleichlorid 3. Bleioxyd 3. Bleiborat 3. Bleijodid 4. Silberchlorid zwischen Silberelektroden 4. Bleichlorid zwischen Bleielektroden 4. Bleijodid zwischen Bleielektroden 5. Zinnchlorür zwischen Zinnelektroden 5.

2. Das elektrolytische Äquivalent und die Stromausbeute 5

Formulierung des Faradayschen Gesetzes 5. Zahlenwert des Äquivalentes 5. Stromausbeute und Stromverlust und deren Formulierung 6. Berechnung der Stromausbeute bei den Faradayschen Versuchen 7. Kritik der Faradayschen Versuche 7. Angaben über Stromausbeuten bei den Versuchen von Bunsen, Borchers und anderen 7, 8 und bei technischen Prozessen 8. Vergleich der Stromverluste bei der Elektrolyse geschmolzener Salze mit denen in wässerigen Lösungen 10.

3. Die Form der Apparate 11

Die für die Schmelzelektrolyse angewendeten Apparate lassen sich nach gewissen Prinzipien systematisieren 11. Zylindertrog 11. Schalentrog 12. V-Rohr 13.

4. Die Stromausbeute an der Kathode 15

A) Verhalten der Elektrolyte im V-Rohr 15. Versuchsanordnung 15. Einfluss der Temperatur 16. Elektrolyse von Bleichlorid 16. Bleibromid 18. Zinkchlorid 19. Zinnchlorür 20. Kadmiumchlorid 21. Wismutchlorid 21. Bleijodid 21. Einfluss des Elektrodenabstandes 25. Elektrolyse von Bleichlorid 25. Bleibromid 25. Bleijodid 25. Zinkchlorid 26. Zinnchlorür 26. Einfluss der Niveauhöhe des Elektrolyten 27. Elektrolyse von Bleichlorid 27. Einfluss der Stromdichte 27. Formulierung des Stromdichtebegriffes 28. Elektrolyse von Bleichlorid 29. Bleibromid 29. Bleijodid 30. Zinkchlorid 30. Zinnchlorür 30.

B) Verhalten der Elektrolyte im Zylinderrohr 30. Elektrolyse von Zinkchlorid 31.

5. Von den Störungen der Elektrolyse 32

Mechanische Verluste 32. Verdampfung 32. Chemische Nebenreaktionen 33. Bildung niederer Verbindungsstufen an der

Seite

Kathode 33. Bildung höherer Verbindungsstufen an der Anode 33. Metallnebel 33. Kombination der Störungen 33. Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Produkte 34. Der Konvektionsstrom (Reststrom) 35. Reststrom und Valenzwechsel 36. Reststrom und Gasdiffusion 37. Reststrom uud Metallnebel 38.

6. Die Metallnebel 40
Beschreibung der Metallnebel 40. Natur der Metallnebel 41. Analogie oder Identität der Metallnebel mit den durch Metalle gefärbten Gläsern und den kolloïdalen Lösungen 47.

7. Durch Metalle gefärbte Glasflüsse und über kolloïdale Goldlösungen . . 47
Auflösungen von Metallen in Glasflüssen 47. Hämatinon 47. Aventurin 48. Kupferrubingläser 48. Silberhaltige Gläser 50. Beziehung zu den Metallnebeln 50. Goldrubingläser 51. Ultramikroskopische Teilchen 53. Bestimmung der Metallteilchengrössen in Goldrubingläsern 55.

8. Die Bildung niederer Verbindungsstufen (Chlorüre) 56
Niedere Verbindungsstufen als Ursache der Stromverluste bei der Elektrolyse 56. Kaliumsubchlorid 57. Rubidium- und Cäsiumsubchlorid 57. Frage der Existenz solcher Verbindungen 58. Natriumsubchlorid 60. Nichtexistenz desselben 60. Lithiumsubchlorid 60. Calciumchlorür 61. Stronthiumchlorür 61. Bariumchlorür 62. Aluminiumfluorür 62.

9. Über das latente photographische Bild und über durch Kathodenstrahlen gefärbte Salze 63
Latentes photographisches Bild 64. Metallnebel, feste Lösungen von Metallen in Salzen und Silberkeimtheorie 64. Subhaloïde des Silbers 65. Photochloride 69. Absorptionsverbindungen 69. Durch Kathodenstrahlen gefärbte Salze 70. Kaliumchlorid und Natriumchlorid 70. Subhaloïdfrage 70. Feste Lösungen und Metallnebel 71.

10. Die „Diffusion" der Metallnebel und die „Löslichkeit" der Metalle in den Schmelzflüssen 72
Thermische Wirbelbewegungen, Diffusionsvorgänge und Verdampfverluste 72. Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit von Metallen in geschmolzenen Salzen 73. Bleichlorid 73. Bleibromid 76. Zinkchlorid 77. Zinnchlorür 77. Kadmiumchlorid 78.

11. Einfluss der Dampfspannung auf die Metallnebelbildung und die Stromverluste 78
Feststellung des Zusammenhanges 78. Grösse der Dampfspannungen von verschiedenen Elementen 79. Feststellung, bezw. Schätzung für bestimmte Temperaturen 80. Einfluss auf die Elektrolyse 80. Bleichlorid 80. Silberchlorid 80. Kadmiumchlorid 81.

12. Die Stromverluste an der Anode 81
Methode der Chlorbestimmung an der Anode 82. Elektrolyse von Bleichlorid 84. Einfluss der Temperatur auf die Stromausbeute 84. Nichtübereinstimmung mit der gleichzeitigen Stromausbeute an der Kathode 84. Einfluss der Zeit 86. Sättigungsvorgänge an der Anode 87. Verluste durch dieselben 89. Übereinstimmung der Stromausbeute an der Anode und Kathode 90.

Seite

13. Der Nachweis des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze 91

Das Prinzip der Trennung des Anoden- vom Kathodenraume 91. A) Vorgänge an der Kathode. Quantitative Elektrolyse im V-Rohr 92. Einkapselung der Anode und der Kathode 93. Elektrolyse von Bleichlorid 94. Unabhängigkeit der Stromausbeute von der Temperatur im Kapselapparate 95. Elektrolyse von Bleibromid 95. Zinkchlorid 97. Zinnchlorür 97. Kadmiumchlorid 98. Quantitative Elektrolyse im Zylinderrohre 98. Bleichlorid 99. Kadmiumchlorid 99. Silberchlorid 99. Einfluss der Temperatur 100. Geschmolzene Lösungen 100. Anwendung von Tondiafragmen 100. B) Vorgänge an der Anode 101. Bleichlorid 101.

14. Nachweis des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse des Glases und des Bergkristalles 104

Glas 104. Quarz (Bergkristall) 106. Elektrolytischer Ersatz von Natrium durch Lithium im Glase 108.

15. Gültigkeitsbereich und Unveränderlichkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze 109

Bestimmung des Silberäquivalentes durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Silbernitrat und Kalium-Natriumnitrat 109.

16. Elektrolyse von Gemischen. Fraktionierte Elektrolyse geschmolzener Salze 111

Trennung von Blei und Zink durch fraktionierte Elektrolyse der geschmolzenen Chloride 111. Trennung von Blei, Silber und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride 113. Trennung von Silber und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride unter Anwendung einer Kathode von geschmolzenem Blei 117. Trennung von Silber und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride unter Anwendung einer Kathode von geschmolzenem Zink 118. Trennung von Kupfer und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride unter Anwendung einer Kathode von geschmolzenem Zink 118. Trennung von Eisen und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride 119.

17. Elektrolyse von Gemischen. Einfluss von Zusätzen auf die Stromausbeute 122

Verschlechterung der Stromausbeuten durch die Anwesenheit von Eisenverbindungen. Elektrolyse eines Gemisches von Bleichlorid mit Kaliumchlorid und Eisenchlorid 123. Einfluss von Oxyden. Elektrolyse eines Gemisches von Bleichlorid mit Bleioxyd 124. Kaliumchlorid und Natriumchlorid drängen im Bleichlorid die Bildung der Metallnebel zurück. Elektrolyse eines Gemisches von Bleichlorid mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid 125. Ebenso verhalten sich Mischungen von Zinkchlorid mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid 127.

18. Anfänge einer Theorie der Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze. Der quantitative Zusammenhang zwischen Stromausbeute und Stromdichte 128

Seite

Gesichtspunkte für diesen Zusammenhang 129. Methode der Untersuchung 129. Versuche im V-Rohre 131. Ausbeutebestimmungen an der Kathode bei verschiedenen Stromdichten 131. Ausbeutebestimmungen an der Anode 134. Versuche im Zylinderrohr 136. Zusammenhang zwischen der Stromausbeute und der Stromdichte nach der Formel von R. Lorenz 138. Berechnung der Stromausbeutekurven 138. Bleichlorid 140. Mischung von Bleichlorid mit Kaliumchlorid 140.

B) Die Überführung und Wanderung der Ionen 143

1. Mikroskopische Untersuchung der Elektrolyse geschmolzener Salze . . . 143
Elektrolyse von geschmolzenem Silberjodid 143. Elektrolyse des festen regulären Silberjodids 146. Elektrolyse einer geschmolzenen Silberjodidlösung zwischen Elektroden von festem Silberjodid 148.

2. Über die Wanderung der Ionen bei geschmolzenem und festem Silberjodid 150
Apparat 150. Silberkristall, eingeschlossen in regulär kristallisiertes Silberjodid 150. Silberjodidkristall inmitten eines Schmelzflusses von Silberjodid 151. Silberjodidkristall inmitten einer geschmolzenen Silberjodidlösung 152. Geschmolzener Silberjodidtropfen inmitten einer Silberjodidlösung 153. Festes Glas als Scheidewand zwischen geschmolzenem Silberjodid 153.

3. Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse des erhitzten Glases und Quarzes 154
Apparat 154. Fortschiebung des Natriumsilikates im Glase 155. Elektrolytische Einführung von Lithium in das Natriumglas 155. Überführung von Natrium im Glase 156. Nichtüberführung von Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Zink, Zinn, Wismut, Gold 156.

4. Elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel . 156
Theoretische Ableitung des Übertrittes der Elektrizität an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel 156. Anwendung der Diffusionsgleichung 158.

5. Bestimmung der Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares 159
Apparat 159. Methode 159. Nachweis der Überführung bei der Elektrolyse einer Mischung von Bleichlorid, Kaliumchlorid und Natriumchlorid 160. Wahrscheinlichkeit der Existenz eines komplexen Salzes im Schmelzfluss 161. Nachweis der Überführung bei der Elektrolyse einer Mischung von Bleichlorid mit Kaliumchlorid 161. Bestimmung der Überführungszahl des Kaliums an dieser Mischung 161, 162.

C) Das Leitvermögen 163

1. Einleitung 163
Allgemeine Charakteristik 163. Frage der Diskontinuität der Kurve des Leitvermögens beim Übergang fest-flüssig 163.

2. Metallisches und elektrolytisches Leitvermögen. Metalle, Metalloïde, Nichtmetalle 146
Leiter erster und zweiter Klasse 164. Nichtmetallische und halbmetallische Elemente 164. Unterscheidung zwischen Metalloïden,

Seite

Nichtmetallen und Metallen 164, 165. Jod 165. Brom 165. Kohlenstoff 165. Selen 165. Tellur 165. Phosphor 165. Schwefel 165. Silicium 165.

3. Das pseudometallische oder das konvektive Leitvermögen 175
Definitionen 166. Halbschwefelkupfer 166. Schwefelsilber 169. Quecksilberjodid 170. Fluorblei 171. Stäbchen aus Oxyden 173.

4. Das Leitvermögen der Salze im festen Zustande 175
Entdeckung durch Faraday 175. Weitere Feststellungen an verschiedenen Verbindungen 175. Bleichlorid, Bleibromid, Bleijodid 175. Kupfervitriol, Manganosulfat, Kalialaun 176. Bleichlorid 176. Quecksilber-Kupferjodid 176. Messungen an den Silberhaloïden durch W. Kohlrausch 176. Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid 176. Quecksilberchlorid 176. Einfluss des Druckes 176. Silberjodid, Silberchlorid, Silberbromid, Bleichlorid, Bleibromid, Bleijodid, Natriumnitrat 176. Einfluss des Lichtes 177. Silberchlorid, Silberbromid 177. Leitvermögen von pulverförmigen Körpern 177. Ferrocyankupferkalium 177. Bleichromat 179. Bleichlorid 179. Bleibromid 179. Bleijodid 179. Bleiborat 179. Kaliumbichromat 179. Gelbes Kaliumchromat 179. Kaliumsulfat 179. Ultramarin 179. Kobaltborat 179. Flussspat 180. Natriumchlorid 180. Messungen von Foussereau 180. Kaliumchlorat 180. Natriumnitrat 180. Kaliumnitrat 181. Mischung von Kaliumnitrat und Natriumnitrat 181. Ammoniumnitrat 182. Mischung von Ammoniumnitrat und Natriumnitrat 182. Zinkchlorid 182.

5. Das Leitvermögen der geschmolzenen Salze 182
Entdeckung durch Faraday, dessen Feststellungen und Ansichten 182, 183. Oxyde 183. Chloride 183. Jodide 183. Verschiedene andere Salze 183. Sulfide 184. Verschiedene Nichtleiter 184. Neuere qualitative Feststellungen entsprechend dem periodischen System 184. Quantitative Messungen. Matteucci 186. F. Braun 186. Methode 187. Kaliumnitrat 189. Natriumnitrat 189. Silbernitrat 189. Kaliumkarbonat 190. Natriumkarbonat 190. Natriumsulfat 190. Natriumchlorid 190. Kaliumchlorid 190. Kaliumjodid 190. Strontiumchlorid 191. Bleichlorid 191. Zinkchlorid 191. Resultate dieser Untersuchung. Schmelzpunkt und Leitvermögen 192. Molekulares Leitvermögen. Definition und Berechnung 193. Dissociationstheorie 194. Messungen von W. Kohlrausch 194. Methode 195. Silberjodid 195. Silberbromid 196. Silberchlorid 196. Mischung von Silberchlorid und Silberjodid 196. Schlüsse über die Beziehung zwischen Leitvermögen und Zähigkeit 197. Kupfersulfür und Silbersulfid 197. Leitvermögen und Modifikationen 198. Messungen von Foussereau 198. Methode 198. Kaliumchlorat 200. Kaliumnitrat 200. Natriumnitrat 200. Mischung von Kalium- und Natriumnitrat 200. Ammoniumnitrat 200. Mischung von Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat und Natriumnitrat 201. Zinkchlorid 201. Bestimmung der Reibungskoëffizienten dieser geschmolzenen Salze 201. Methode und Apparat 202. Resultate und Vergleich mit dem Leitvermögen 203. Leitvermögen

Seite

und Schmelzpunkt 204. Messungen von E. Bouty und L. Poincaré 204. Apparat und Methode 205, 206. Kaliumnitrat 207. Natriumnitrat 207. Formel für die Berechnung des Leitvermögens von Mischungen geschmolzener Salze 208. Mischung von Kalium und Natriumnitrat 208. Messungen von L. Poincaré 208. Methode und Apparate 208, 209, 210, 211, 212. Silbernitrat 213. Ammoniumnitrat 213. Kaliumchlorid 213. Natriumchlorid 213. Calciumchlorid 214. Bleichlorid 214. Kaliumbromid 214. Natriumbromid 214. Kaliumjodid 215. Natriumjodid 215. Formel für das Leitvermögen als Funktion der Temperatur 215. Beziehung zum Ausdehnungskoëffizienten 216. Molekulares Leitvermögen der untersuchten Salze 216. Beziehung zum Schmelzpunkt 217. Formeln für das Leitvermögen von Mischungen 217. Mischungen von Kalium- und Natriumchlorid 217. Mischungen von Kalium- und Silbernitrat 218. Praktische Anwendungen der Mischungsformeln 218. Messungen von L. Grätz 219. Methode und Apparate 219. Kaliumchlorid 220. Kaliumbromid 220. Kaliumjodid 220. Zinkchlorid 221. Zinkbromid 221. Zinkjodid 221. Bleichlorid 222. Bleijodid 222. Kaliumnitrat 222. Kupferchlorür 223. Zinnchlorür 223. Antimonchlorür 224. Resultate der Untersuchung 224. Beziehung zum Schmelzpunkt 22.. Messungen von R. Lorenz und H. S. Schultze 225. Methode und Apparat 225. Zinkchlorid 227. Messungen von P. Walden 228. Arsentrichlorid 228.

6. Anhang I. Leitvermögen des Glases, des Porzellans und des Quarzes . 229
Glas und Quarz 229. Porzellan 239.

7. Anhang II. Verschiedene Literaturangaben über das Leitvermögen von Oxyden, Sulfiden und Seleniden 241
Oxyde 241. Sulfide 242. Selenide 243.

Figurenverzeichnis.

Seite

Fig. 1. Apparat zur Elektrolyse von Bleichlorid, nach Faraday . . . 3
„ 2. Apparat zur Elektrolyse von Bleioxyd, nach Faraday . . . 3
„ 3. Apparat zur Elektrolyse von Silberchlorid zwischen Silberelektroden, nach Faraday 4
„ 4. Apparat („Zylindertrog") zur Elektrolyse geschmolzener Salze, nach R. Lorenz 12
„ 5. Einfacher Ofen zur Konstanthaltung der Temperatur bei der Elektrolyse geschmolzener Salze, nach R. Lorenz 13
„ 6. Schaltungsschema für die Versuche zur Bestimmung der Stromausbeute, nach R. Lorenz 15
„ 7. *Kurventafel.* Einfluss der Temperatur auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids, nach R. Lorenz und A. Helfenstein 17
„ 8. *Kurventafel.* Einfluss der Temperatur auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleibromids, nach R. Lorenz und A. Helfenstein 18
„ 9. Haken zum Herausnehmen der Reguli aus dem geschmolzenen Bade, nach R. Lorenz und A. Helfenstein 19
„ 10. *Kurventafel.* Einfluss der Temperatur auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleijodids, nach R. Lorenz und A. Helfenstein 21
„ 11. *Kurventafel.* Schwankungen der Stromausbeute bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleijodids bei konstanter Temperatur, nach R. Lorenz und G. Auerbach 23
„ 12. *Kurventafel.* Einfluss des Elektrodenabstandes auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids, nach R. Lorenz und A. Helfenstein 25
„ 13. *Kurventafel.* Einfluss des Elektrodenabstandes auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse des geschmolzenen Zinnchlorürs, nach R. Lorenz und A. Helfenstein 26
„ 14. *Kurventafel.* Einfluss der Stromdichte auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids, nach R. Lorenz und A. Helfenstein 29
„ 15. Photographische Reproduktion eines Metallnebels an der Kathode bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes, nach R. Lorenz, N. T. M. Wilsmore und E. Berl 45
„ 16. Apparat zur Bestimmung von Metallverlusten durch Bildung von Metallnebeln, nach R. Lorenz und A. Helfenstein . . . 75
„ 17. *Kurventafel.* Dampfspannungen verschiedener Elemente, zusammengestellt von R. Lorenz 79

Seite

Fig. 18. Hilfsapparat bei der quantitativen Bestimmung von Chlor bei der Elektrolyse geschmolzener Salze, nach R. Lorenz und G. Auerbach 82

„ 19. Apparat zur quantitativen Bestimmung von Chlor an der Anode bei der Elektrolyse geschmolzener Salze, nach R. Lorenz und G. Auerbach 83

„ 20. Apparat zur quantitativen Elektrolyse geschmolzener Salze entsprechend dem Faradayschen Gesetze (sogen. „Kapselapparat"), nach R. Lorenz und A. Helfenstein 93

„ 21. *Kurventafel* zur Demonstration des Unterschiedes der Stromausbeute bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes ohne und mit Rücksicht auf die Störungen des Faradayschen Gesetzes, nach R. Lorenz und A. Helfenstein 100

„ 22. Apparat zur Elektrolyse des Glases, nach Warburg 105

„ 23. *Kurventafel.* Fraktionierte Elektrolyse einer Mischung von Bleichlorid und Zinkchlorid, nach R. Lorenz 113

„ 24. *Kurventafel.* Fraktionierte Elektrolyse einer Mischung von Bleichlorid, Silberchlorid und Zinkchlorid, nach R. Lorenz . 116

„ 25. *Kurventafel.* Fraktionierte Elektrolyse einer Mischung von Zinkchlorid und Eisenchlorid, nach R. Lorenz und S. Grünauer 121

„ 26. *Kurventafel.* Die gesetzmässige Beziehung der Stromausbeute zur Stromdichte, nach R. Lorenz 141

„ 27. Apparat zur mikroskopischen Beobachtung von geschmolzenen Salzen, nach O. Lehmann 143

„ 28. Wanderung von Silberteilchen in geschmolzenem Silberchlorid, nach O. Lehmann 145

„ 29. Wanderung von Silberteilchen in geschmolzenem Silberchlorid, nach O. Lehmann 145

„ 30. Wanderung von Silberteilchen in geschmolzenem Silberchlorid, nach O. Lehmann 145

„ 31. Wanderung von Silberteilchen in geschmolzenem Silberchlorid, nach O. Lehmann 146

„ 32. Abscheidung von Jod an der Anode bei der Elektrolyse von festem Silberjodid, nach O. Lehmann 146

„ 33. Abscheidung von Jod an der Anode bei der Elektrolyse von festem Silberjodid, nach O. Lehmann 146

„ 34. Abscheidung von Silber an der Kathode bei der Elektrolyse von festem Silberjodid, nach O. Lehmann 147

„ 35. Abscheidung von Silber an der Kathode bei der Elektrolyse von festem Silberjodid, nach O. Lehmann 147

„ 36. Abscheidung von Silber an der Kathode bei der Elektrolyse von festem Silberjodid, nach O. Lehmann 147

„ 37. Wanderung von Silberfäden in festem Silberjodid, nach O. Lehmann 148

„ 38. Elektrolyse einer geschmolzenen Silberjodidlösung zwischen Elektroden von festem Silberjodid, nach O. Lehmann . . 149

„ 39. Elektrolyse einer geschmolzenen Silberjodidlösung zwischen Elektroden von festem Silberjodid, nach O. Lehmann . . 149

Seite

Fig. 40. Elektrolyse einer geschmolzenen Silberjodidlösung zwischen Elektroden von festem Silberjodid, nach O. Lehmann . . 149
„ 41. Elektrolyse einer Silberjodidlösung zwischen Elektroden von festem Silberjodid, nach O. Lehmann 150
„ 42. Schematische Darstellung der Wanderung der Ionen eines Silberfadens zwischen festem Silberjodid, nach O. Lehmann 151
„ 43. Schematische Darstellung der Wanderung der Ionen eines Silberjodidkristalles inmitten eines Schmelzflusses von Silberjodid, nach O. Lehmann 151
„ 44. Erscheinungen an der Kathode bei der Elektrolyse eines Silberjodidkristalles in einem Schmelzflusse von Silberjodid, nach O. Lehmann 153
„ 45. Erscheinungen an der Kathode bei der Elektrolyse eines Silberjodidkristalles in einem Schmelzflusse von Silberjodid, nach O. Lehmann 153
„ 46. Apparat zur Elektrolyse des Glases behufs Bestimmung der Wanderung der Ionen, nach Warburg. 154
„ 47. Elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel, nach Nernst und Riesenfeld 157
„ 48. *Kurventafel.* Leitvermögen verschiedener Salze nach Foussereau 199
„ 49. Apparat zur Bestimmung des Reibungskoëffizienten geschmolzener Salze, nach Foussereau 202
„ 50. Apparat zur Bestimmung des Leitvermögens geschmolzener Salze, nach E. Bouty und L. Poincaré 205
„ 51. Elektrode bei der Bestimmung des Leitvermögens geschmolzener Salze, nach E. Bouty und L. Poincaré 206
„ 52. Schaltungsschema für die Bestimmung des Leitvermögens geschmolzener Salze, nach L. Poincaré 209
„ 53. Apparat zur Bestimmung des Leitvermögens geschmolzener Salze, nach L. Poincaré 210
„ 54. Apparat zur Bestimmung des Leitvermögens geschmolzener Salze, nach L. Poincaré 211
„ 55. Apparat zur Bestimmung des Leitvermögens geschmolzener Salze, nach L. Poincaré 211
„ 56. Apparat zur Bestimmung des Leitvermögens geschmolzener Salze, nach R. Lorenz und H. S. Schultze 225
„ 57. *Kurventafel.* Widerstand verschiedener Glassorten, nach Beetz 232
„ 58. Apparat zur Bestimmung des Leitvermögens von Glas, nach Warburg 234
„ 59. Apparat zur Bestimmung des Leitvermögens von Porzellan, nach L. Poincaré 240

Druckfehler und Verbesserungen an den Zitaten.

Seite 1, Zeile 17 von unten: nach Bd. 33 ergänze: S. 306, 433, 481 [1834].
„ 8, „ 3 „ oben: nach S. 158 ergänze: „Chem. Centralbl." 1898, Bd. 1, S. 600.
„ 17, „ 5 „ unten: anstatt „Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch." lies: „Jahresberichte f. Chemie".
„ 44, „ 21 „ oben: nach [1897] ergänze: „Zeitschr. f. Elektrochem.", Bd. 4, S. 63 [1897].
„ 44, „ 14 „ unten: anstatt Nr. 11 lies: S. 411.
„ 44, „ 9 „ „ „ Bd. 29 lies: Bd. 20.
„ 47, „ 21 „ „ „ S. 147 ff. lies: S. 117 ff.
„ 47, „ 22 „ „ „ Max Müller lies: W. Müller.
„ 48, „ 3 „ oben: „ „Ann. d. Chemie", Bd. 45, S. 123 lies: „Dingl. polyt. Journ.", Bd. 88, S. 158 [1843] und „Göttg. gelehrte Anz." 1842, Nr. 179 u. 180.
„ 48, „ 6 „ „ nach S. 463 ergänze: [1846] und „Compt. rend.", Bd. 22, S. 339 [1846].
„ 50, „ 16 „ unten: anstatt Heft 3 u. 4 lies: S. 68 u. 91.
„ 51, „ 3 „ „ „ S. 362 lies: S. 361.
„ 51, „ 2 „ „ „ 1901, S. 697 lies: Bd. 40, S. 697 [1901].
„ 58, „ 13 u. 12 von unten: anstatt „Pogg. Ann. d. Phys." lies: „Ann. d. Chemie".
„ 60, „ 3 von oben: anstatt 1903 lies: 1894.
„ 61, „ 21 „ „ „ [1903] lies: [1902].
„ 61, „ 6 „ unten: „ S. 341 lies: S. 431.
„ 66, „ 16 „ „ „ Guntz („Compt. rend.", Bd. 112, S. 1212) setze: Guntz („Compt. rend.", Bd. 112, S. 861 [1891]; „Chem. Centralbl." 1891, Bd. 1, S. 960; „Compt. rend.", Bd. 112, S. 1212 [1891]; „Chem. Centralbl." 1891, Bd. 2, S. 152; „Compt. rend.", Bd. 113, S. 72 [1891]; „Chem. Centralblatt" 1891, Bd. 2, S. 418).
„ 72, „ 4 „ oben: nach Bd. 3 ergänze: S. 115.
„ 98, „ 5 „ unten: anstatt Bd. 20 lies: Bd. 10.
„ 106, „ 15 „ „ „ S. 447 lies: S. 442.
„ 119, „ 12 „ „ „ S. 390 lies: S. 389.
„ 124, „ 5 „ „ „ S. 40 lies: S. 1.
„ 127, „ 2 „ „ „ S. 391 lies: S. 389.
„ 143, „ 6 „ oben: „ 24 [1885], 1 lies: Bd. 24, S. 1 [1885].
„ 148, „ 2 „ unten: „ S. 24 lies: S. 26 und ergänze [1885].
„ 164, „ 7 „ oben: „ S. 403 lies: S. 389 und ergänze [1844].
„ 177, „ 20 „ „ „ [1891] lies: [1892].
„ 182, „ 5 „ unten: nach Bd. 31 ergänze: S. 225 [1834].
„ 186, „ 12 „ oben: anstatt III. Sé., T. XV, 1845 setze: (3), Bd. 15, S. 498 [1845].
„ 193, „ 7 „ „ anstatt [1871] lies: [1872].
„ 218, „ 7 „ unten: nach Bd. 32 ergänze: S. 330, 713 [1851] und „Jahresber. f. Chemie" 1851, S. 12.
„ 229, „ 11 „ „ anstatt S. 471 lies: S. 470 und ergänze [1800].
„ 229, „ 9 „ „ „ S. 240 lies: S. 247.
„ 239, „ 4 „ oben: „ Bd. 190 lies: Bd. 109.

A.

Das Gesetz von Faraday.

1. Die Begründung des Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion bei der Elektrolyse geschmolzener Salze durch Faraday.

Faraday hat das seinen Namen tragende elektrolytische Gesetz gleichzeitig ebensowohl an wässerigen Lösungen wie an geschmolzenen Salzen entdeckt. Seine Untersuchungen „Ueber die Bestimmtheit und den Bereich der elektrochemischen Zersetzung" sind 1834 niedergelegt in den „Philosophical Transactions of the Royal Society of London" (siehe auch „Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften", Nr. 87, S. 75, und „Pogg. Ann. d. Physik", Bd. 33). Sein Gesetz drückte er mit den Worten aus: „Die chemische Kraft eines elektrischen Stromes ist direkt proportional der absoluten Menge der durch den elektrolytischen Trog hindurchgegangenen Elektrizität." Er betrachtet das Gesetz zunächst als erwiesen für die Zusammensetzung des Wassers und eine Reihe anderer Substanzen, wesentlich wässeriger Lösungen. Dann geht er dazu über, es an der Elektrolyse geschmolzener Salze zu erweisen. Der Ideengang, der ihn zu dieser Prüfung veranlasst, ist folgender: „Bei der Elektrolyse der vorgenannten Fälle ist das vorhandene Wasser als unwirksam angenommen worden; um aber jeden Zweifel, der aus der Gegenwart desselben entspringen könnte, zu vermeiden, suchte ich Substanzen auf, die ganz frei von demselben sind."

Die Versuche Faradays wurden in kleinen, einseitig geschlossenen Glasröhrchen ausgeführt, in welchen eine Kathode aus Platin eingeschmolzen war. Die Platinkathode, welche mit den abgeschiedenen Metallen meist eine Legierung bildete, wurde vor

und nach den Versuchen gewogen. Gleichzeitig in den Stromkreis eingeschaltet war das von ihm vorher auf das genaueste studierte saure Knallgascoulombmeter. Aus der im Knallgascoulombmeter abgeschiedenen Gasmenge berechnet Faraday die Gewichtsmenge des darin zersetzten Wassers. Er vergleicht dann die so gefundene Gewichtsmenge Wasser mit der ausgeschiedenen Gewichtsmenge Metall und erhält unter Zugrundelegung des Äquivalentes des Wassers das Äquivalent des elektrolytisch abgeschiedenen Metalles. Das so gefundene Äquivalent vergleicht er dann mit den damals bekannten Äquivalenten der betreffenden Stoffe und findet so die erwartete Übereinstimmung mehr oder minder vollkommen erfüllt. Zur Erläuterung der Art seiner Versuche teilt er einen derselben ausführlich mit, er bezieht sich auf die Abscheidung des Zinns aus geschmolzenem Zinnchlorür: „Die negative Elektrode wog anfangs 20 gran, nach dem Versuch wog sie mit ihrem Knopf von Legierung 23,2 gran. Das durch den elektrischen Strom an der Kathode entwickelte Zinn wog demnach 3,2 gran. Die Menge des in dem Voltameter gesammelten Sauerstoffes und Wasserstoffes war 3,58 Kubikzoll. Da 100 Kubikzoll Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältnis etwa 12,92 gran wiegen, so würden die 3,85 Kubikzoll 0,49742 gran wiegen, und dies wäre demnach das Gewicht des Wassers, welches derselbe elektrische Strom zersetzte, der im stande war, so viel Zinnchlorür, als 5,2 gran metallischen Zinns liefert, zu zersetzen. Nun ist $0{,}49742 : 3{,}2 = 9 : x$, wobei 9 das Äquivalent des Wassers bedeutet und x das gesuchte Äquivalent des abgeschiedenen Metalls. Es ergibt sich in diesem Falle $x = 57{,}9$, welche Zahl das Gewicht des Zinns sein würde, wenn der Versuch fehlerfrei angestellt und die elektrochemische Zersetzung in diesem Falle auch bestimmt wäre. In einigen chemischen Werken wird das Äquivalent zu 58 angegeben, in anderen zu 57,9. Beide kommen dem obigen Resultat so nahe, und der Versuch selbst ist in geringen Ursachen so wenig der Veränderung unterworfen, dass die Zahlen wenig Zweifel übrig lassen, hinsichtlich der Anwendbarkeit des Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion in diesem und in allen ähnlichen Fällen der elektrolytischen Zersetzung. Nicht oft habe ich bei diesen Zahlen eine solche Übereinstimmung erhalten wie in dem angeführten Fall. Bei vier Versuchen schwankten die im Voltameter (Coulombmeter) entwickelten Gasmengen von 2,95 bis 10,29 Kubikzoll. Das Mittel aus diesen vier Versuchen gab 58,53 für das elektrochemische Äquivalent des Zinns. Das nach den Versuchen übrig gebliebene Chlorzinn war reines Chlorür, und keiner wird nur einen

Augenblick zweifeln, dass an der Anode das Äquivalent Chlor entbunden wird, da sich als sekundäres Resultat Zinnchlorid bildete und entwich."

Der Apparat, in welchem diese Versuche ausgeführt wurden, ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Faraday untersuchte des weiteren eine Reihe anderer geschmolzener Salze und erhielt folgende Resultate:

Bleichlorid. Die Kathode bestand aus Platin, als Anode ist Platin hier nicht anwendbar. Hier fand Faraday in dem Graphit ein geeignetes Material, das mit Sicherheit als positive Elektrode in geschmolzenen Chloriden, Jodiden u. a. angewendet werden kann. Die Halogene wirken nicht auf den Graphit ein und dieser nicht auf die geschmolzenen Halogensalze. Das Mittel aus drei Versuchen ergab die Zahl 100,85 als Äquivalent für das Blei. (Das Äquivalent des Bleis ist 103,45.)

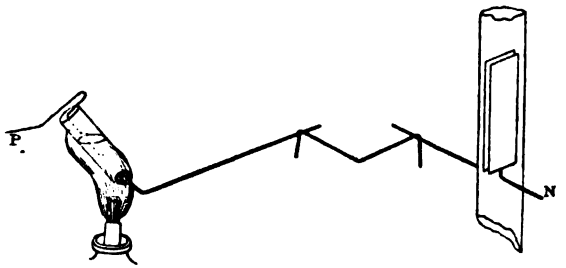


Fig. 1.

Bleioxyd. Die Substanz wurde durch Glühen von Bleinitrat in einem Platintiegel von Faraday dargestellt und zur Elektrolyse in einem Porzellantiegel im Kohlenfeuer geschmolzen. Um das geschmolzene Blei unter der Oberfläche abzuscheiden, wurde die in den Tiegel gesenkte Platinkathode in ein Rohr aus grünem Glase eingeschmolzen, so dass nur der Platinknopf herausragte (Fig. 2).

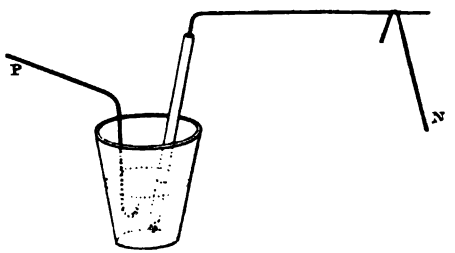


Fig. 2.

Als Anode diente ein Platindraht, der von Sauerstoff nicht angegriffen wurde. Bei diesem Versuche erhielt Faraday das Äquivalent 93,17.

Borsaures Blei. An der Kathode wird Blei, an der Anode Sauerstoff ausgeschieden. Die Sauerstoffblasen bleiben, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, an der Anode hängen. Das Äquivalent ergab sich zu 101,29.

Bleijodid. Die Versuche wurden wieder in Glasröhrchen ausgeführt, als Anode diente Platin oder Graphit. Das erhaltene Bleiäquivalent betrug 75,46 und 73,45. Die Nichtübereinstimmung dieser Zahlen mit dem elektrolytischen Gesetz führt Faraday auf die Bildung von Bleihyperjodid an der Anode zurück, das sich in der Schmelze auflöst, zur Kathode diffundiert und dort sich mit abgeschiedenem Metall zu Bleijodid verbindet (vergl. auch Abschnitt: „Von den Störungen der Elektrolyse".) Durch Vergrösserung des Elektrodenabstandes konnte Faraday die Resultate verbessern. Er erhielt dann als Äquivalentzahl für das Blei: 89,04.

Faraday beseitigte dann bei seinen weiteren Untersuchungen die Störungen der elektrolytischen Vorgänge, welche er gefunden hatte, dadurch, dass er Anoden aus den gleichen Metallen wählte, wie sie sich bei der Elektrolyse an der Kathode abschieden. Er untersuchte also Systeme von der Anordnung:

Metall | geschmolzenes Salz | Metall.

Folgende Versuche teilt er mit:

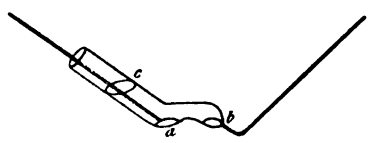


Fig. 3.

Chlorsilber zwischen Silberelektroden. An der negativen Elektrode wurde Silber abgeschieden, die positive löste sich auf. Die Kathode wurde während des Versuches regelmässig und stetig aus dem Elektrolyten herausgezogen, so dass die sich abscheidenden Silberkristalle keine metallische Verbindung von der Kathode zur Anode herstellen konnten. Das von der negativen Elektrode in Portionen wiederholt abgenommene Gemenge von Silberchlorid und metallischem Silber wurde zur Entfernung des Chlorids mit Ammoniak digeriert und das zurückbleibende metallische Silber gewogen. Das an der Kathode reduzierte Metall betrug genau so viel als das an der Anode gelöste und beides war so nahe als möglich gleich dem Äquivalent des im Coulombmeter zersetzten Wassers.

Bleichlorid zwischen Bleielektroden. Der Versuch wurde in einer grünen Glasröhre (siehe Fig. 3) ausgeführt. In den Boden dieser Röhre war der gewogene Platindraht eingeschmolzen, dann die Röhre etwa einen halben Zoll von ihrem geschlossenen Ende entfernt unter einem Winkel gebogen und endlich der Teil zwischen dem Knie und dem Ende, nachdem er weich gemacht worden, etwas in die Höhe gezogen, um eine Brücke für zwei kleine Mulden *a* und *b* in der Röhre zu bilden. Bei diesen Versuchen hatte die positive Elektrode gerade so viel Blei

verloren, als die negative gewonnen hatte. Als Äquivalent ergab sich 101,5.

Bleijodid zwischen Bleielektroden. Ein gleicher Versuch mit dem Jodid angestellt ergab das Äquivalent 103,5.

Zinnchlorür zwischen Zinnelektroden. Das Äquivalent ergab sich zu 59.

2. Das elektrolytische Äquivalent und die Stromausbeute.

Bezeichnet m die von dem konstanten Strome i in der Zeit t abgeschiedene Substanzmenge, so lautet der mathematische Ausdruck des Gesetzes von Faraday: $m = c \cdot i \cdot t$. Die Grösse c ist für jeden Stoff, sofern dessen Valenz nicht wechselt, eine Konstante, von Stoff zu Stoff aber eine verschiedene Grösse, welche das elektrolytische Äquivalent des betreffenden Stoffes genannt wird; $i \cdot t$ ist die Elektrizitätsmenge ausgedrückt in Ampère-Sekunden, -Minuten oder -Stunden. Das elektrolytische Äquivalent wird in Milligramm oder Gramm angegeben. Die für die einzelnen Stoffe verschiedenen Konstanten c_1, c_2, c_3 u. s. w. verhalten sich wie die chemischen Äquivalente derselben. Da das chemische Äquivalent nichts anderes ist als der Quotient aus der Wertigkeit n in das Atomgewicht A, so kann geschrieben werden: $c = f \cdot \frac{A}{n}$, wenn mit f der betreffende Proportionalitätsfaktor bezeichnet wird, und demgemäss lautet das Faradaysche Gesetz $m = f \cdot \frac{A}{n} \cdot i \cdot t$. Wie man sieht, stellt nunmehr f die für alle Substanzen gemeinsame, ohne Unterschied ihrer Wertigkeit gültige Universalkonstante des Faradayschen Gesetzes dar, welche die Anzahl Gramm-Äquivalente ausdrückt, die von der Einheit der Strommenge ausgeschieden wird. Der Wert von f ist 0,00001036 Gramm-Äquivalente. Der reziproke Wert der Zahl f wird zur Erinnerung an Faraday mit dem Buchstaben F bezeichnet. Er stellt die Strommenge dar, von welcher ein Gramm-Äquivalent irgend eines Stoffes ausgeschieden wird. Dieselbe beträgt 96540 Coulombs. Nach Th. W. Richards („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 41, S. 302 [1902]) beträgt der Wert der Zahl F 96580 Coulombs.

Durch störende Einflüsse aller Art, Neben- oder Gegenreaktionen während der elektrolytischen Prozesse wird im allgemeinen nicht jene Menge eines bestimmten Stoffes tatsächlich an den Elektroden zu gewinnen sein, welche ursprünglich ausgeschieden wird, resp.

sich nach dem Faradayschen Gesetze berechnet. Bezeichnet man die unter den betreffenden Elektrolysierbedingungen hiernach erwartete Menge mit m_0, die tatsächlich erhaltene Menge mit m_1, dann führt das Verhältnis dieser beiden Grössen $a = \frac{m_1}{m_0}$ den Namen Stromausbeute. Das Produkt $100 \cdot a$ gibt die Stromausbeute in Prozenten an. Für den reziproken Wert von a gebraucht R. Lorenz den Namen Stromverlust. Die Ursache von Stromverlusten bei der Elektrolyse liegt nicht etwa in einer nur annähernden Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes, vielmehr ist dieses als ein vollständig strenges zu betrachten (Ostwald, „Lehrbuch d. allgem. Chemie", Bd. 2, S. 581). Während jedoch die Stromverluste bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen fast lediglich auf die Ausbildung von Nebenreaktionen zurückzuführen sind, treten bei der Elektrolyse geschmolzener Salze eine Reihe eigentümlicher Erscheinungen zu Tage, die meist mit der Anwendung der höheren Temperaturen zusammenhängen, dann aber auch in einigen Besonderheiten der Eigenschaften der Schmelze liegen. Die Stromverluste bei der Elektrolyse geschmolzener Salze sind zurückzuführen auf Verdampfung der abgeschiedenen Stoffe, auf Wiedervereinigung derselben zu dem Ausgangsprodukt, sowie auf Reaktionen mit den Schmelzen, und sie werden später ausführlicher in dieser Schrift besprochen werden (vergl. die folgenden Kapitel). Faraday führte z. B. die Verluste an Blei bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleioxyd darauf zurück, dass mit Sauerstoff beladenes und gesättigtes Bleioxyd aus dem Bereich der Anode zur Kathode diffundiert und sich dort mit dem sich abscheidenden Blei zu Bleioxyd vereinigt. Bei der Elektrolyse von Bleijodid hingegen nimmt er, wie erwähnt, an (siehe oben), dass sich an der Anode ein Bleihyperjodid bildet, das zur Kathode diffundiert und dort sich mit dem ausscheidenden Blei zu Bleijodid vereinigt.

Es ist sehr interessant, Faradays Versuche, besonders im Hinblick auf spätere Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Salze, vom Standpunkt der Stromausbeute aus zu betrachten. Sie sind in der nachstehenden Tabelle (S. 7) daraufhin umgerechnet.

So wenig die Zahlen Faradays, mit Ausnahme vielleicht der beiden letzten, den Anforderungen genügen würden, die wir heute an die Genauigkeit der Übereinstimmung mit dem elektrolytischen Gesetz stellen, so legen sie im Lichte derjenigen Tatsachen, die wir heute über die Ursache der Störungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze kennen (siehe die folgenden Kapitel), ein glänzendes Zeugnis

		Gefundenes Äquivalent	Modernes Atomgewicht ($O = 16$)	Stromausbeute Prozent	Bemerkungen
1.	791 Zinnchlorür	57,9	119,0	97,3	
2.	792 „ „	58,53	119,0	98,3	
3.	795 Bleichlorid	100,85	206,9	97,4	
4.	798 Bleioxyd	93,17	206,9	90,0	
5.	799 borsaures Blei	101,29	206,9	97,9	
6.	802 Bleijodid	75,46	206,9	72,9	
7.	802 „ „	73,45	206,9	71,0	
8.	803 „ „	89,04	206,9	86,0	mit vergrössertem Elektrodenabstand.
9.	817 Bleichlorid	101,5	206,9	98,1	mit einer Anode von geschmolzenem Blei.
10.	818 Bleijodid	103,5	206,9	100,04	desgl.
11.	819 Zinnchlorür	59,0	119,0	99,1	mit einer Anode von geschmolzenem Zinn.

Die Zahlen der zweiten Kolonne bedeuten die Paragraphe aus Faradays Untersuchungen, nach „Ostwalds Klassiker", Nr. 87.

für die eminente Experimentierkunst des grossen Forschers ab, der es verstand, mit so einfachen Hilfsmitteln, wie er sie beschreibt, Stromausbeuten zu erzielen, die sich zwischen 91 und 100 % bewegen. Diese Erfolge sind im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass Faraday als Heizquelle glücklicherweise nur eine Weingeistlampe benutzte. Hätte Faraday unwillkürlich bei höheren Temperaturen gearbeitet, so wäre die Übereinstimmung seiner Zahlen eine ganz erheblich schlechtere geworden.

Bis vor wenigen Jahren finden wir in der Literatur keine einzige Untersuchung, in welcher die Frage des Zusammenhanges der Stromausbeute mit den Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze störend in den Verlauf derselben eingreifen, systematisch behandelt worden wäre, hingegen findet man in verschiedenen Arbeiten sehr wohl einige, mehr oder minder gelegentliche Angaben über Stromausbeute und Stromverluste, die vielfach sehr lehrreich sind und teilweise die Basis für die neueren Untersuchungen abgegeben haben. So hat Bunsen nicht verabsäumt, in seinen klassischen Arbeiten über die Abscheidung der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle aus ihren geschmolzenen Salzen wiederholt die erzielten Stromausbeuten anzugeben. Bei der Abscheidung des Magnesiums (siehe Teil I) erhielt er 2,450 g Metall anstatt der berechneten Menge von 4,096 g, was einer Stromausbeute von 59,8 %

entspricht. Ferner gibt er an, bei der Ausbringung des Ceriums (siehe Teil I) $^2/_3$ der theoretischen Menge erhalten zu haben. Guntz erhielt („Zeitschr. f. angew. Chemie“ 1898, S. 158) bei seinen Versuchen der Abscheidung des Lithiums mit einer Stromstärke von 60 bis 80 Amp. in 2 Stunden 25 g des Metalles, entsprechend einer Stromausbeute von etwa 60 bis 79 %. Borchers erhielt bei seinen Versuchen zur Abscheidung der Erdalkalimetalle durch schmelzflüssige Elektrolyse (siehe Teil I) bei Calcium 2 % Stromausbeute, Strontium 5 %, Barium 1 %. Bei früheren Versuchen der Abscheidung des Calciums erhielt Borchers 20 % Stromausbeute. Öttel gibt an, dass bei der Abscheidung des Magnesiums (siehe Teil I) nach der von ihm beschriebenen Methode 90 bis 95 % Stromausbeute erhalten werden. Bei ihren Versuchen der Abscheidung der Metalle der seltenen Erden erhielten Muthmann, Hofer und Weiss („Ann. d. Chemie“, Bd. 320, S. 231 [1901]) bei Neodym 36 % Stromausbeute. Auch in der Praxis gestalten sich die Verhältnisse nicht viel anders. So erhält man nach L. Grabau bei der Abscheidung von metallischem Natrium (siehe Teil I) aus einem Gemisch von geschmolzenem $NaCl$, $SrCl_2$ und KCl 95 % Stromausbeute, bei der Abscheidung dieses Metalles aus einem Gemisch von $NaCl$ und $SrCl_2$ nur 50 %. Hammerschmidt erwähnt („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 4, S. 54 [1897]), dass bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumchlorid mit Bleikathoden in Zellen, bei welchen 1000 Amp. Stromstärke angewendet werden, eine Stromausbeute von 80 % erhalten werden. Rogers erhielt bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz (siehe Teil I) mit Bleikathoden mit 77 Amp. in 2 Stunden bei Anwendung von 0,470 kg Blei eine Legierung mit 17 % Natrium, was einer Stromausbeute von etwa 72 % entsprechen würde. Bei Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Zinn von 0,104 kg erhielt er unter denselben Verhältnissen eine Legierung mit 45 bis 50 % Natrium, was einer Stromausbeute von 64 bis 78 % entspricht. Nach einer Angabe von Haber werden bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron nach dem Verfahren von Castner etwa 40 % Stromausbeute an Natrium erhalten. Hingegen soll nach Angabe von Haber der Ackerprozess, bei welchem geschmolzenes Kochsalz mit einer Kathode von zirkulierendem geschmolzenen Blei elektrolysiert wird, eine Stromausbeute von 90 bis 100 % liefern. Der Darling-Prozess liefert nach Haber eine Stromausbeute von 50 %. Auch der Aluminiumprozess arbeitet nicht mit den von dem Faradayschen Gesetz geforderten Ausbeuten. In ihrer ausführlichen Arbeit hierüber erhielten Haber und Geipert („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 8,

S. 1, 26, 609 [1902]) mit 50 Amp. Stromstärke in 1 Stunde bei den Vorversuchen 4 bis 5 g Metall, was einer Stromausbeute von 25 % entspricht. Bei den Hauptversuchen in grösseren Dimensionen und mit grösserer Stromstärke erhielten sie der Reihe nach 54,3, 44,84 43,56 % Stromausbeute. Nach Haber soll der Aluminiumprozess in Amerika 71 % Stromausbeute liefern. Nach R. Lorenz werden bei einem kleineren Aluminiumwerk 40 bis 50 % Stromausbeute erhalten.

Eine etwas ausführlichere Beobachtungsreihe über Stromausbeuten bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes rührt von F. Quincke („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 36, S. 270 [1889]) her. Der Strom wurde gleichzeitig mit der Elektrolyse von geschmolzenem Kupferchlorür, die zur Untersuchung kam, durch ein Kupfer- und ein Silbercoulombmeter geleitet. Die spiralförmigen Kupferdrähte wurden bei Versuch 2 (siehe die folgende Tabelle) durch Eintauchen in eine geschmolzene Mischung von Natriumchlorid und Kaliumchlorid, bei Versuch 4 durch Abspülen mit nicht zu starker Salzsäure, sonst durch mehrstündiges Liegen in kalter Ammoniakflüssigkeit vom anhaftenden Kupferchlorür behufs Wägung befreit. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst. In dieser Tabelle gibt die vierte Spalte die Kupfermenge an, welche der Gewichtszunahme der Silberkathode des Silbervoltameters äquivalent ist.

Nr.	Strom		Kupfer	Kupferchlorür		Stromausbeute	
	Dauer Min.	Stärke Amp.	berechnet g	Anode g	Kathode g	Anode	Kathode
1	30	0,6001	0,3544	0,6585	0,4681	1,858	1,320
2	20	0,4804	0,1891	0,2810	0,0927	1,486	0,490
3	10	0,3944	0,0776	0,1704	0,1065	2,195	1,372
4	10	0,4572	0,0900	0,2383	0,0100	2,648	0,111

Die Schwankungen dieser Resultate rühren nach F. Quincke zum Teil von einer Auflösung der Kupferelektroden in dem an der Anode bei dieser Elektrolyse sich bildenden Kupferchlorid her. Nach einstündigem Eintauchen ohne Stromdurchgang von Kupfer in geschmolzenes Kupferchlorid erhielt Quincke einen Gewichtsverlust von 0,2033 und 0,2790 an den Kupferdrähten. Nach F. Quincke kann nach diesen Resultaten die Elektrolyse von geschmolzenem Kupferchlorür nicht zur Bestimmung des elektrolytischen Äquivalents von Kupfer benutzt werden.

Wie aus diesem hier möglichst vollständig zusammengestellten Zahlenmaterial hervorgeht, sind die Angaben über die Strom-

ausbeute, welche sich bis auf neuere Zeit in der Literatur vorfinden, insbesondere auch gegenüber der grossen Zahl elektrolytischer Versuche, die an geschmolzenen Salzen von den verschiedensten Forschern und Praktikern durchgeführt worden sind, ausserordentlich spärliche. Einerseits begnügten sich wohl die meisten Arbeiter auf diesem Gebiete mit der Freude, irgend ein Metall aus dem Schmelzfluss elektrolytisch abgeschieden zu haben, anderseits mag bei den technischen Verfahren die Angabe der Stromausbeute oft genug absichtlich unterblieben sein, denn diese Angabe würde hier oft ein vernichtendes Urteil über das zum Patent angemeldete Verfahren sprechen. **Wer aber etwa, von der Elektrolyse wässeriger Lösungen ausgehend, zum erstenmal in das Gebiet der Stromausbeuten bei der Elektrolyse geschmolzener Salze hinübersieht, den muss es mit Staunen und Verwunderung erfüllen, wenn er gewahr wird, wie geringfügig hier oft die Resultate sind, welche man erhält.** Unwillkürlich wird man zu der Anschauung gedrängt, dass hier Verhältnisse vorliegen müssen, wie sie bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen nicht oder doch nur in einigen ganz exceptionellen Fällen vorkommen. Um so merkwürdiger muss es erscheinen, dass die Wissenschaft 60 Jahre lang an diesen Verhältnissen vorbeigegangen ist, ohne nach den Ursachen so gewaltiger Stromverluste, wie sie hier vorkommen, systematisch zu fragen.

Vom Standpunkt einer derartigen Inangriffnahme des bezeichneten Problems musste zunächst die Frage aufgeworfen werden, ob es möglich sei, die grosse Zahl bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze verwendeten oder vorgeschlagenen Apparate, deren Form einen deutlichen Einfluss auf die Grösse des Stromverlustes erkennen liessen, unter einheitliche prinzipielle Gesichtspunkte zu ordnen. Gewänne man auf diese Weise bestimmte Typen, so würde dann die Untersuchung der verschiedenen Einflüsse, wie etwa Temperatur, Stromdichte, Natur der Schmelze u. a., an diesen zu studieren sein, und so würde sich vielleicht der Mechanismus der Stromverluste ergeben. In der Tat ist diese Art der Inangriffnahme des Problems inzwischen der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, über welche im folgenden berichtet wird. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass bei gegebenem Elektrolyten als Faktoren, welche die Stromausbeute bedingen, anzusehen sind die folgenden: Form der Apparate, Temperatur, Elektrodenabstand, Niveauhöhe und absolute Menge des Elektrolyten, Stromdichte.

Abgesehen aber hiervon, fällt es bei der Durchsicht der Angaben über die Stromausbeute ferner auf, dass sie sich immer nur

ausschliesslich auf die Kathode beziehen, als ob eine Anode nicht vorhanden wäre. Mit Ausnahme einiger Angaben von Faraday, die sich auf die Verwendung von löslichen Metallanoden beziehen, existierte bis in die neueste Zeit über die Vorgänge an den Anoden nichts.

3. Die Form der Apparate.

Weitaus die meisten für die Schmelzelektrolyse angewendeten Apparate lassen sich auf wenige gemeinsame Urtypen zurückführen, aus denen sich gemeinsame Prinzipien der Form und der Anordnung der Elektroden ergeben. In der Praxis gesellt sich hierzu noch die Frage, ob die Schmelze durch Aussenheizung oder durch Innenheizung, d. h. durch die Stromwärme im Fluss erhalten werden soll. Die typischen Hauptformen, welche in vielen Apparaten wiederkehren, sind das V-Rohr, der Schalentrog und der Zylindertrog. Dieselben finden sich bereits bei Faraday als typische Untersuchungsapparate angewendet.

Der einfachste Zylindertrog besteht darin, dass man in einem Metalltiegel oder Kohlentiegel, der etwa die übliche, nach unten ovale Form haben möge, und den man zugleich zur Elektrode z. B. Kathode macht, von oben herein eine Anode aus Kohle oder anderem Material in den, in dem Tiegel vorhandenen Schmelzfluss eintaucht. Je nach Material und Bedürfnis kann natürlich die Stromrichtung zwischen Tiegel und Elektrode in dem einen oder anderen Sinne erfolgen. Auch kann der Tiegel aus nichtleitendem Material bestehen und eine Elektrode etwa durch ein Loch in dem Boden des Tiegels in diesen hineinragen, wobei die mechanische Verbindung durch ein geeignetes Dichtungsmaterial hergestellt wird. Als Dichtungsmaterial kann auch die durch eine Kühlvorrichtung an dieser Stelle kalt gehaltene Schmelze selbst dienen. Die beiden Elektroden können aber auch von oben in den Tiegel hereinragen, und zwar in verschiedenen Winkeln gegeneinander, parallel schiefwinklig, auch mit den Spitzen einander gegenüberstehend zwischen dem Deckel des Tiegels und dem Tiegel eingeführt oder seitlich durch die Tiegelwandungen; durch alles dies wird an den gleich zu besprechenden Prinzipien des Zylindertroges nur wenig geändert. Hieraus ist zu entnehmen, dass auch verschiedene Formen des Lichtbogenofens zu den Zylindertrögen gerechnet werden müssen. Denkt man sich den Tiegel nach oben hin verlängert, so geht er in die Form der Probierzylinder über. Dementsprechend müssen die Elektroden dann länger werden und ragen parallel

zueinander hinein. Ein derartiger Zylindertrog von typischer Form, wie er zu vielen Versuchen dient, ist in Fig. 4 abgebildet.

Zuweilen ist es auch zweckmässig, den Zylinder unter einer Neigung von etwa 45° gegen die Horizontalebene aufzustellen. Dies ist der Fall, wenn sich an der Anode Gase entwickeln, während an der Kathode spezifisch schwerere Metalle entstehen, die geschmolzen sind. Wählt man die obere oder die oberen Elektroden als Anoden, die unteren als Kathoden, so steigen die Gase als feine Bläschen von den Anoden auf, die Metalle fallen von den Kathoden in Tröpfchen ab. Die Bläschen sammeln sich in der oberen Wölbung des Zylindertroges und wandern aufwärts, die Tröpfchen rollen in der unteren Wölbung nach abwärts, so dass das Metall sich an der tiefsten Stelle des Troges („Sumpf") sammelt. Hierbei können die Kathoden so tief gestellt werden, dass sie in das im Sumpfe angesammelte Metall hineinragen und das Metall ebenfalls zur Kathode machen, oder aber so hoch, dass das Metall dem Bereiche der Stromlinien entzogen ist.

Fig. 4.

Das allgemein charakteristische und übereinstimmende Merkmal aller Zylindertroganordnungen besteht darin, dass die Elektroden verhältnismässig nahe beieinander sind. Der Zylindertrog bietet daher allen Vorgängen der Diffusion der abgeschiedenen Bestandteile von Anode zu Kathode oder umgekehrt sowie ferner den thermischen Wirbelbewegungen in den Schmelzen den allergrössten Spielraum dar.

Als ein eigener Typus elektrolytischer Tröge kann der Schalentrog angesehen werden. Dieses Konstruktionsprinzip liegt verschiedenen technischen Apparaten zu Grunde. Auf der grossen sich darbietenden Schmelzflussoberfläche können dann viele Elektroden gleichzeitig Anwendung finden. Wenn sie nur wenig in den Schmelzfluss eintauchen, werden sie als „Berührungselektroden" bezeichnet (siehe Teil I, Natriumhydroxyd).

Eine weitere typische Form der elektrolytischen Tröge und Apparate für die schmelzflüssige Elektrolyse liegt in ihrer Urform, in dem V-Rohre vor, das schon von Faraday bei seinen Untersuchungen überall dort benutzt wurde, wo es auf feinere Experimente ankam. Das V-Rohr besteht aus einem rechtwinklig oder

schiefwinklig gebogenen Rohre, für Laboratoriumsversuche aus Glas, Porzellan u. s. w. Bei technischen Apparaten sind zuweilen die beiden Schenkel aus verschiedenem Material hergestellt und durch geeignete Verbindungsmittel miteinander verbunden, wie dies z. B. bei dem Apparate von Borchers zur Elektrolyse des geschmolzenen Chlornatriums (siehe Teil I Natriumchlorid) der Fall ist. Aber auch alle jene Apparate, bei denen in einen Tiegel eine Scheidewand aus stromundurchlässigem Material gelegt ist, können prinzipiell zu den V-Apparaten gerechnet werden, indem ihre Wirksamkeit auf denselben Prinzipien beruht wie bei diesen. Durch die beiden Schenkel werden die Elektroden eingeführt, so dass ein Anoden- und ein Kathodenraum entsteht. Scheidet sich ein geschmolzenes, spezifisch schweres Metall an der Kathode ab, so wird dieses in die Spitze des Rohres herabsinken und sich dort ansammeln. Senkt man in dem Kathodenschenkel die Elektrode, bis sie in den in der Spitze des Rohres sich befindlichen Regulus eintaucht, so wird bei dieser Anordung allerdings nur der zylinderförmige Ausschnitt zwischen der Rohrspitze und der Anode ausgenutzt.

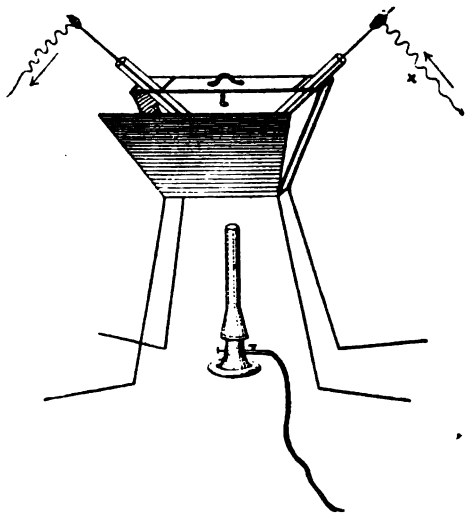


Fig. 5.

Die charakteristische Eigenheit der V-Rohranordnung besteht darin, dass hier bereits eine weitergehende Trennung derjenigen Schichten des geschmolzenen Salzes hervorgerufen wird, welche um die Anode, und derjenigen, welche um die Kathode herum liegen. Es ist ein Anodenraum und ein Kathodenraum geschaffen. Selbst wenn die eine Elektrode bis weit in die Spitze der Rohrbiegung herabragt, ist es doch immer noch möglich, das Rohr so zu stellen, dass etwa sich an der Anode entwickelnde Gase in dem einen Schenkel des Rohres aufsteigen, während die Gase, die sich an der Kathode entwickeln, durch den anderen Schenkel entweichen. Die mechanischen und thermischen Wirbelbewegungen sind in den V-Röhren sehr viel kleiner als in den Zylindertrögen.

Ein einfacher Schmelzofen zur Aufnahme der V-Röhren für das Laboratorium ist der folgende (siehe Fig. 5): Er besteht im

wesentlichen aus einem auf hohen Füssen stehenden, schmiedeeisernen Kasten, dessen Raum eine abgestumpfte, umgekehrte Pyramide mit langgestreckter, rechteckiger Basis darstellt. Die ganze vordere Wand des Ofens ist um ein Scharnier drehbar und kann als Reguliertür und zur Beobachtung der Schmelze verwendet werden. Die Innenseite des Ofens, welche dem Feuer am meisten ausgesetzt ist, wird mit Asbest ausgefüttert. Der Raum zwischen den hohen Füssen dient zur Aufnahme der Heizquelle. Als solche kann bei Temperaturen bis zu 900 °C. ein Bunsen- oder Teclubrenner, bei höheren Temperaturen eine Gebläseflamme dienen. Zu V-Röhren eignen sich solche aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, welche man bis zu 700 ° gebrauchen kann. Darüber hinaus werden Röhren aus Porzellan genommen. Als Elektroden dienen zylindrische Stäbe aus Bogenlichtkohle oder reine Kohlenstäbe von 4 bis 5 mm Durchmesser. Von grosser Wichtigkeit für viele Versuche ist die Konstanthaltung der Temperatur. Dies lässt sich leicht durch Regulierung mittels der Ofentür und der Flamme erreichen.

4. Die Stromausbeute an der Kathode.

Eine systematische Untersuchung über die Stromausbeute an der Kathode bei der Elektrolyse geschmolzener Salze einiger Schwermetalle wurde von R. Lorenz und A. Helfenstein ausgeführt. (A. Helfenstein, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 23, S. 255 [1900].) Der Einfluss der Stromdichte wurde dann Gegenstand einer weiteren Untersuchung von R. Lorenz und A. Appelberg. (A. Appelberg, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 36, S. 36 [1903].) Auch in der Arbeit von R. Lorenz und G. Auerbach finden sich Angaben über die Stromausbeute an der Kathode, obgleich sich diese Arbeit wesentlich auf die Vorgänge an der Anode bezieht. (G. Auerbach, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 28; S. 1 [1901].)

Wie schon aus den Ausführungen der beiden voranstehenden Kapitel hervorgeht, handelte es sich bei diesen Untersuchungen darum, diejenigen Einflüsse zu untersuchen, durch welche die Stromverluste bei der Elektrolyse geschmolzener Salze hervorgerufen werden und den Mechanismus dieser Verluste kennen zu lernen. Entsprechend den Ausführungen des vorigen Abschnittes wurden diese Versuche einerseits im V-Rohre, anderseits im Zylindertroge ausgeführt als den beiden wichtigsten Grundtypen der elektrolytischen Tröge für das Arbeiten im Schmelzflusse.

A) Verhalten der Elektrolyte im V-Rohr.

Versuchsanordnung.

Für diesen ersten Teil der Experimentaluntersuchung wurde folgende Versuchsanordnung (siehe Fig. 6) gewählt: Von einer Akkumulatorenbatterie herkommend, durchfloss der Strom zuerst drei Regulierwiderstände, von denen der erste die rohe Einstellung auf ganze Ampères (eine Drahtwicklung = 10 Ω), der zweite die feinere Einstellung (eine Drahtwicklung = 1 Ω) und der dritte, ein Längsdraht mit verschiebbarem Reiter, die feinste Einstellung ermöglichte. Von hier passierte der Strom zwei hintereinander geschaltete Kupfercoulombmeter, um die durchgegangene Strommenge zu messen und gleichzeitig eine Kon-

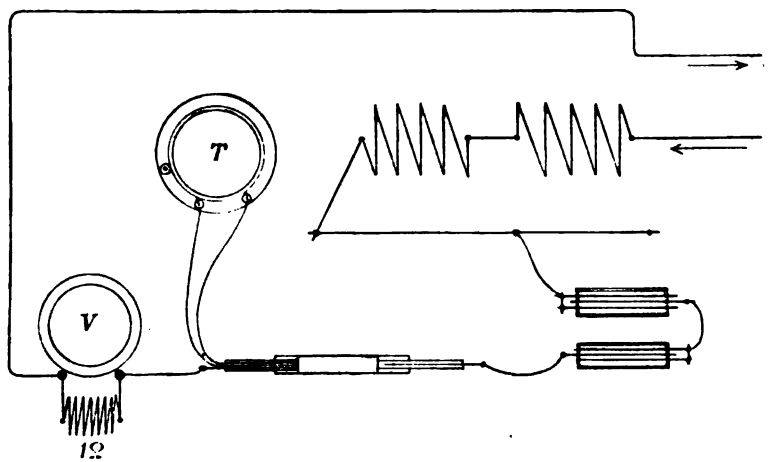


Fig. 6.

trolle für die Richtigkeit der Messungen zu haben. Hierauf gelangte der Strom zur Kohlenanode, durch das elektrolytische Bad zur Kohlenkathode und von da zu einem Voltmeter, das über einen Widerstand von 1 Ω geschaltet war, so dass die Stromstärke direkt in Ampères abgelesen werden konnte; vom Voltmeter kehrte der Strom zurück zur Akkumulatorenbatterie.

Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers nach Le Chatelier an einem Thermoskop von Keiser & Schmidt (Berlin) gemessen. Die beiden Drähte wurden bis zur Lötstelle durch ein schwer schmelzbares Kapillarrohr isoliert. Der Teil des Thermoelementes, der in das V-Rohr kam, wurde in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr gesteckt, um die Lötstelle vor dem Angriff der geschmolzenen Substanzen zu schützen.

Als Schmelzofen zur Aufnahme der V-Röhren diente der im vorigen Abschnitte (siehe daselbst) beschriebene trapezförmige Ofen.

Einfluss der Temperatur.

Die Stromausbeute nimmt unter sonst gleichen Bedingungen der Elektrolyse mit steigender Temperatur ab.

Dieser Satz ist erwiesen bei der Elektrolyse folgender Verbindungen im geschmolzenen Zustande: Bleichlorid, Bleibromid, Zinkchlorid, Zinnchlorür, Kadmiumchlorid, Wismutchlorid, Bleijodid. Dieselbe soll im folgenden im einzelnen besprochen werden.

Bleichlorid. Da es sich bei diesen Versuchen als nicht gleichgültig erwies, ob mit frischem Bleichlorid oder mit solchem, welches schon vorher der Elektrolyse unterworfen war, d. h. mit Blei in Berührung war, gearbeitet wurde, so wurde, um stets mit gleichem Material arbeiten zu können, eine grössere Menge Chlorblei in einer Emailleschale während zwei Stunden über reinem Blei geschmolzen und die Schmelze nachher langsam erstarren gelassen. Das so behandelte, vom zurückbleibenden Regulus befreite Chlorblei stellte dasselbe Material dar, das auch bei der Elektrolyse von reinem Chlorblei entsteht.

Der bei der Elektrolyse erhaltene Bleiregulus wurde mit einem runden Glasstab geschlagen, wobei das Chlorblei bis auf ganz kleine Reste absprang, dann in siedendes Wasser gebracht und so vollständig gereinigt. Diese Reinigungsoperationen wurden mit einem vorher gewogenen Bleiregulus durchgeführt, und es zeigte sich, dass der Gewichtsverlust dabei höchstens 0,5 mg betrug.

Dauer der Elektrolysen 40 Minuten. Stromstärke 2,0 Amp. Temperatur Grad Celsius	Elektrodenabstand 35 mm. Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
540	96,1 96,6	96,3
600	93,1 92,8	92,9
700	88,0 87,1	87,6
800	64,5 67,3	65,9
900	40,4 35,6	38,0
956 (Siedepunkt)	0,0 0,0	0,0

Von Wichtigkeit war, die Ausbeuteänderung bei Variation der Temperatur je nach der Grösse der Stromstärke zu bestimmen. Folgendes sind die Resultate dieser Untersuchungen:

Temperatur Grad Celsius	Stromausbeute in Prozenten bei 0,5 Amp.	1,0 Amp.	3,0 Amp.
540	87,7	92,1	97,3
600	80,1	87,7	96,4
700	66,7	76,6	92,0
800	42,4	54,9	72,6
850	7,0	—	—
900	—	12,3	44,4
920	—	3,2	—
956 (Siedepunkt)	—	—	0

Diese Versuche werden durch das nachstehende Kurvenbild dargestellt (siehe Fig. 7):

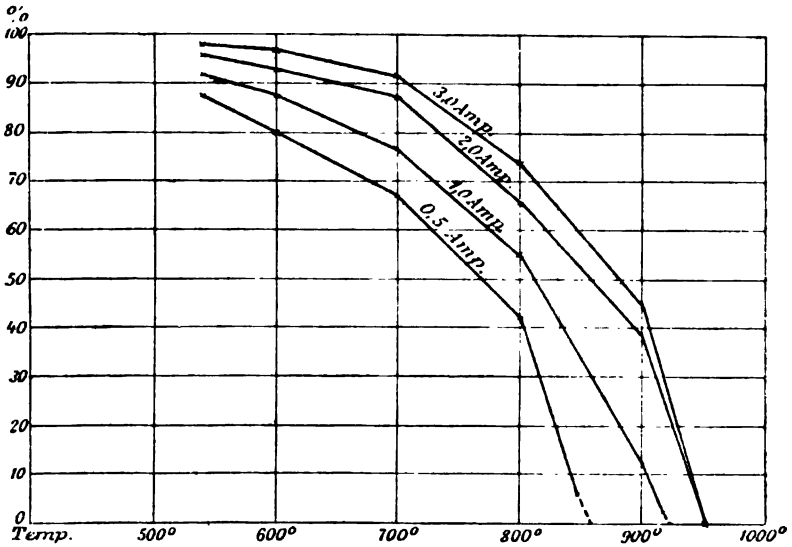


Fig. 7. Bleichlorid, Einfluss der Temperatur.

Diese Versuchsreihen zeigen, dass die Ausbeute mit steigender Temperatur stets abnimmt. Während die Kurven anfänglich beinahe gerade verlaufen, fallen sie von etwa 700° stärker ab. Dies dürfte mit der Tatsache zusammenhängen, dass bei dieser Temperatur Blei bereits eine merkliche Dampfspannung besitzt und, wie Schuller („Ber. d. Deutsch. chem. Ges." 1884, S. 1550) angibt, schon deutliche Destillation zeigt (vergl. auch Absatz: „Einfluss der Dampfspannung" in dieser Schrift). Sodann ist noch bemerkenswert, dass bei Siedetemperatur des Chlorbleies die Elektrolyse desselben keinen nachweisbaren Regulus mehr liefert.

Bleibromid. Die Resultate der Untersuchung über den Einfluss der Temperatur auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse dieses Salzes sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Dauer der Elektrolysen 40 Minuten. Elektrodenabstand 35 mm				
Temperatur Grad Celsius	Stromstärke 2,0 Amp. Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)	2,5 Amp. (Mittel)	3,0 Amp. (Mittel)
440	96,5 95,2	96,0	96,3	97,1
500	91,4 90,4	90,9	93,8	95,8
600	87,7 89,1	88,4	92,1	95,4
700	82,4 80,6	81,5	85,8	90,0
800	65,6 70,8	68,2	—	—
900	38,4 33,0	35,7	—	—
921 (Siedep.)	9,6 4,8	7,2	—	—

Diese Versuche werden durch das beistehende Kurvenbild dargestellt (siehe Fig. 8):

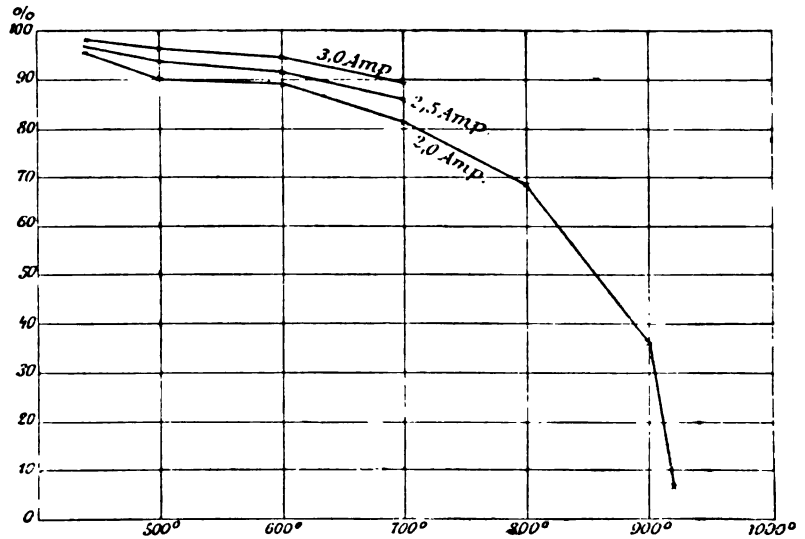


Fig. 8. Bleibromid, Einfluss der Temperatur.

Der Kurvenverlauf ist im allgemeinen derselbe wie beim Chlorblei; doch sind die entsprechenden Resultate beim Bromblei etwas

ungünstiger. Die Übereinstimmung bei zwei gleichen Versuchen ist nicht so gut wie beim Chlorblei. Man erhält hier, selbst bei Siedetemperatur, eine, wenn auch geringe Ausbeute. Es ist dies dem Umstande zuzuschreiben, dass der Siedepunkt 35° niedriger liegt.

Zinkchlorid. Wie aus dem Artikel „Zinkchlorid" (Teil I) hervorgeht, bedarf es zur Durchführung einer rationellen Elektrolyse dieses Salzes einer sehr sorgfältigen Vorbereitung desselben. Bei den Versuchen von R. Lorenz und A. Helfenstein erfolgte die Vorbereitung nach den Angaben von R. Lorenz und H. S. Schultze (siehe Teil I, l. c).

Das so erhaltene Zinkchlorid erweist sich bei der Elektrolyse im Schmelzflusse als *HCl*-haltig, indem hierbei zuerst H_2 und Cl_2 entwichen, während gleichzeitig schon etwas *Zn* gebildet wird. Die Beobachtungen dürfen daher erst einsetzen, wenn dieses Stadium vorüber ist, und es handelt sich also darum, den bei der „Entsalzsäuerung" gebildeten Zinkregulus aus dem Bad wegzuschaffen. Zunächst wäre daran zu denken, das reine, geschmolzene Chlorzink in eine andere V-Röhre überzugiessen; allein aus mehrfachen Umständen, insbesondere weil hierbei die sehr hygroskopische Schmelze Wasser anzieht, ist dies untunlich.

Da Zink bei 419° schmilzt, Chlorzink schon bei 290°, so konnte die Schmelze nach der Entsäuerung auf 410° abgekühlt, hierauf der erstarrte Zinkregulus herausgefischt werden, um nachher sofort bei gewünschter Temperatur die Bestimmungselektrolyse zu beginnen. Um den Regulus bequem herauszubekommen, wurde ein hakenförmig umgebogener Glasstab verwendet, dessen Hakenöffnung so breit war, dass er leicht in das V-Rohr hineingesteckt werden konnte (Fig. 9). Der Regulus wurde an der tiefsten Stelle des V-Rohres mit dem Instrument gepackt und dann sorgfältig an der Wandung entlang aus der V-Röhre herausgezogen und auf einem Glasteller aufgefangen. Auf diese Weise gelang es sehr gut, zunächst das Bad für die eigentlichen Bestimmungen durch Entsäuerung vorzubereiten, hierauf im gleichen Bade eine Bestimmung nach der anderen vorzunehmen, indem jeweils nur der Regulus herausgefischt wurde, um sofort eine neue Bestimmung anzusetzen.

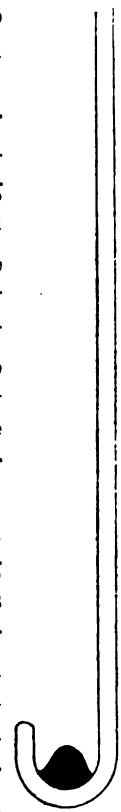


Fig. 9.

Der Regulus wurde in warmes Wasser gegeben, sofort herausgezogen und mit Filterpapier getrocknet. Er zeigte jene eigen-

tümliche kristalline Struktur (siehe Teil I „Zinkchlorid“) bei diesen Versuchen nicht so schön, wie es wohl zu erwarten gewesen wäre, doch ist dies dem Umstande zuzuschreiben, dass der Regulus um 400° aus dem Bad entfernt wurde und daher keine allmähliche Abkühlung vor sich gehen konnte.

Alle Gegenstände, welche in das reine Chlorzinkbad eingetaucht wurden, als Kohlenelektroden, Thermoelement und Regulushaken, müssen vor dem Gebrauch sorgfältigst ausgeglüht werden, damit keinerlei Feuchtigkeit in das Bad hineinkommt.

Dauer der Elektrolysen 40 Minuten.

Stromstärke 1,5 Amp. Temperatur Grad Celsius	Elektrodenabstand 30 mm Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
500	90,9 89,5	90,2
600	79,5 79,0	79,3
680	55,7 52,1	54,0
732 (Siedepunkt)	8,5 4,2	6,4

Die Kurve nimmt einen ähnlichen Verlauf wie diejenige des Chlorbleies; nur fällt sie viel rascher, weil der Siedepunkt des Zinks viel niedriger ist als derjenige des Bleies und auch das Zinkchlorid bedeutend niedriger siedet als das Chlorblei.

Zinnchlorür. Die Resultate sind im Verhältnis zu denjenigen des $PbCl_2$, $PbBr_2$ und $ZnCl_2$ etwas schlechter. Es ist dies nicht sowohl eine Folge des niederen Schmelzpunktes des Zinns als vielmehr vor allem eine Folge der Auflösung von $SnCl_4$ in der Schmelze, durch die das Zinn wieder zu Zinnchlorür umgesetzt wird.

Die Ausbeute nimmt ab mit steigender Temperatur.

Stromstärke 1,5 Amp. Temperatur Grad Celsius	Elektrodenabstand 20 mm Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
300	94,9 94,3	94,6
400	93,4 92,5	93,0
500	90,5 89,4	90,0
600	86,6 84,8	85,7
629 (Siedepunkt)	68,7 65,6	67,2

Kadmiumchlorid. Selbst mit ganz reinem $CdCl_2$ ist die Elektrolyse nur schwierig durchzuführen. Gleich zu Beginn der Elektrolyse sieht man von der Kathode aus Wolken von Kadmiumdampf die gelbe Flüssigkeit durchsetzen; die Schmelze wird in kurzer Zeit dunkelbraun. Nur auf der Anodenseite, wo sich das Chlor entwickelt, wird sie von Zeit zu Zeit etwas durchsichtig gelb; man kann dabei verfolgen, wie das Chlor die Kadmiumdämpfe verzehrt. Auf der Seite der Anode sammelt sich während der Elektrolyse über der Schmelze eine Kruste von reinem, schneeweissem $CdCl_2$, ein Produkt der Umsetzung von Chlor mit Kadmiumdampf. Die Kathodenseite zeigt nur graue, mit Kadmiumdampf erfüllte Schmelze.

Bei diesen Versuchen wurde nur einmal bei sehr hoher Stromdichte ein Regulus, der einer Ausbeute von 15 % entsprach, erhalten. Die Schmelze war mit Kadmiumnebeln so erfüllt, dass sie zu einer

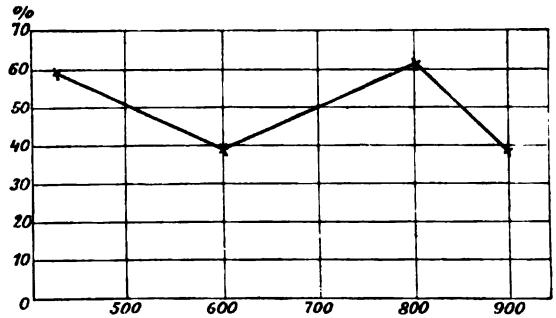


Fig. 10. Bleijodid, Einfluss der Temperatur.

homogenen, grauen, kristallinen Masse erstarrte, während das reine Salz weiss ist.

Wismutchlorid. In ähnlicher Weise wie beim Kadmiumchlorid gestaltet sich die Elektrolyse von Wismutchlorid. Das Wismutchlorid schmilzt bei niederer Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit; durch die Elektrolyse wird diese sofort schwarz gefärbt, während nur der Anodenschenkel, wo sich das Chlor entwickelt, wasserklar bleibt. Einen Regulus bekommt man auch hier nicht. Die erstarrte Schmelze ist ganz durchsetzt von Wismutmetall und stellt eine grauschwarze, metallisch glänzende Kristallmasse dar.

Bleijodid. Einen speziellen Fall der Schmelzelektrolyse scheint das Bleijodid zu bilden. Während sonst die Stromausbeuten bei bestimmten Temperaturen sich im allgemeinen unter sonst gleichen Umständen verhältnismässig leicht mit recht guter Konstanz wiederholen lassen, sind sie bei der Elektrolyse von Bleijodid so schwankend,

dass die Gesetzmässigkeit zwischen Stromausbeute und Temperatur hier nur unscharf zu Tage tritt.

Lorenz und Helfenstein erhielten (siehe Fig. 10) folgende Resultate:

Dauer der Elektrolysen 40 Minuten.

Stromstärke 1,5 Amp. Temperatur Grad Celsius	Elektrodenabstand 30 mm Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
430	60,2 58,0	59,1
600	39,1 43,4 34,6	39,0
800	65,3 59,0	62,1
900	40,4 37,6	38,8

Lorenz und Auerbach erhielten unter gleichen Bedingungen einen „normalen" Verlauf der Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temperatur.

Temperatur Grad Celsius	Stromausbeute in Prozenten	Mittel Prozent
440	76,8 78,3	77,6
500	76,0 73,4	74,7
600	51,2 51,2	51,2
700	12,2 16,9	14,6
800	2,3	2,3

Es liess sich jedoch zeigen, dass die Stromausbeute auch bei konstanter Temperatur ausserordentlichen Schwankungen unterworfen ist. So ergab z. B. eine andere Versuchsserie folgende Zahlen:

Temperatur Grad Celsius	Stromausbeute in Prozenten	
440	92,4	88,7
500	81,9	82,1
600	74,4	70,3

Bei 700° sind die Schwankungen am allerstärksten, und es ergaben drei verschiedene Versuchsserien bei dieser Temperatur folgende Zahlen:

I. 700°: 35,9, 68,0, 52,9, 46,1, 63,6, 74,0, 61.2, 56,6.
II. 700°: 54,6, 58,5, 38,2, 75,5, 65,1, 49,1.
III. 700°: 59,5, 53,8, 44,5, 52,4, 49,3, 60,4, 56,6, 73,1, 48,7.

Diese Zahlen sind in Fig. 11 graphisch veranschaulicht.

Eine Erklärung dieser Erscheinung ist noch nicht gefunden worden. Faraday führt die Stromverluste auf die Bildung von PbJ_4 an der Anode zurück. Das so entstandene Perjodid würde sich dann mit metallischem Blei nach der Gleichung:

$$Pb + PbJ_4 = 2\,PbJ_2$$

umsetzen.

Für diese Auffassung spricht folgender Versuch: Ein gewogener Bleiregulus wurde in die auf 600° erwärmte Schmelze von PbJ_2 gebracht und diese während 30 Minuten auf gleicher Temperatur

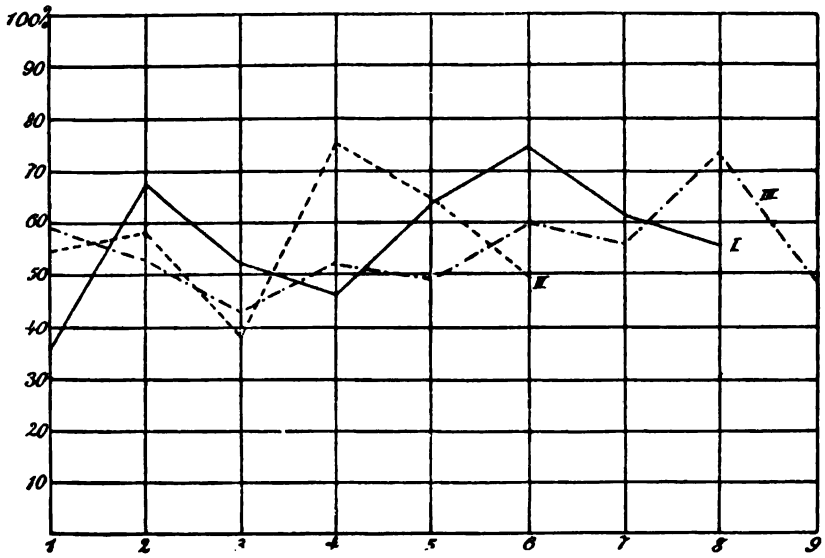


Fig. 11. Bleijodid, Elektrolyse bei 700° C.

erhalten. In dieser Zeit wurden 10 g fein zerriebenes Jod in kleinen Portionen nach und nach in die Schmelze eingetragen. Der beobachtete Bleiverlust betrug nur 0,064 g. Wäre das Jod als solches bei einer Temperatur von 600° von starker Wirkung auf das Blei, so wäre ein bedeutend grösserer Bleiverlust zu erwarten gewesen. Nachdem also Jod mit Blei unter diesen Umständen nicht so rasch reagiert, so könnte die raschere Reaktion, wie sie bei der Elektrolyse stattfindet, hiernach in dem vielleicht wirksameren Tetrajodid gesucht werden. Hiergegen spricht aber, dass analytisch eine Anreicherung der Schmelze an der Anode mit Jod kaum nachweisbar ist.

Die Versuche wurden im eingekapselten Rohr (siehe Abschnitt 13, „Der Nachweis des Faradayschen Gesetzes") angestellt, um das Material beider Elektrodenräume nach Beendigung des Versuches

getrennt untersuchen, d. h. analysieren zu können. Die Ausbeuten waren die folgenden:

Temperatur	Stromausbeute in Prozenten		
700° C.	87,3	89,8	90,9

Die Analyse ergab folgende Resultate:

PbJ_2 enthält theoretisch 55,08% J und 44,92% Pb. Für PbJ_4 ergibt sich 71,03% J und 28,97% Pb. Die Anwesenheit von PbJ_4 müsste man also an einem Mehrgehalt von J erkennen können.

Resultate der Analyse des anodischen Materials.

I.	46,5% Pb	50,8% J
II.	46,4% Pb	50,9% J
III.	46,7% Pb	50,9% J

Resultate der Analyse des kathodischen Materials.

I.	48,8% Pb	50,2% J
II.	48,3% Pb	50,2% J

Zur Kontrolle wurde auch das Ausgangsmaterial analysiert, das vorher nicht umkristallisiert worden war. Die Resultate sind die folgenden:

I.	47,2% Pb	50,8% J
II.	47,4% Pb	51,0% J

Man sieht, dass diese Zahlen ungefähr übereinstimmen. Ein Mehrbetrag von Jod ist nicht vorhanden, im Gegenteil, es wurde weniger gefunden, als der Theorie entspricht. Ein Gehalt von PbJ_4 ist daher wohl nicht anzunehmen oder doch nur in Spuren. Ausserdem sieht man, dass das angewendete Material nicht rein war. Nach dem Umkristallisieren ergaben sich folgende Resultate:

I.	45,2% Pb	54,3% J
II.	45,0% Pb	51,1% J

Das Gleiche erhält man aber bei der Analyse einer Probe schon oft elektrolysierten Jodbleies.

I.	44,9% Pb	54,2% J
II.	44,6% Pb	54,2% J

Ein Überschuss von Jod, einem Tetrajodid entsprechend, ist nach diesen Analysen, wenn auch in Spuren, nicht ausgeschlossen, jedoch nicht so deutlich wahrnehmbar, als dass man daraufhin die Theorie Faradays, betreffend die Bildung von PbJ_4, bei der Elektrolyse als erwiesen ansehen könnte. Der Fehlbetrag bei diesen Analysen an 100% dürfte von der Bildung von Bleioxyjodid herrühren, das sich beim Schmelzen von PbJ_2 an der Luft bildet.

Einfluss des Elektrodenabstandes.

Mit steigendem Elektrodenabstand steigt unter sonst gleichen Bedingungen der Elektrolyse die Stromausbeute.

Bleichlorid. Die Versuche ergaben, dass die Unterschiede in der Ausbeute bei Variation des Abstandes bei geringerer Stromdichte grösser werden als bei grösserer.

Temperatur 600° C. Entfernung in Millimeter	Stromstärke 1,0 Amp. Stromausbeute in Prozenten
2,5	77,5
5,0	79,2
10	81,3
25	85,4
35	87,6
60	87,5

Nach dieser Kurve (Fig. 12) nimmt die Ausbeute zu mit wachsender Entfernung der Elektroden, doch so, dass bei einem

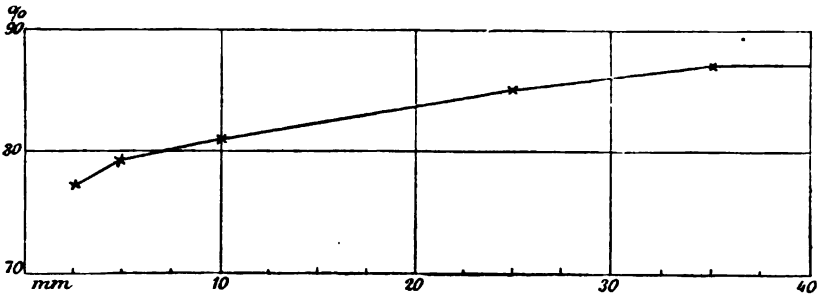


Fig. 12. Bleichlorid, Einfluss des Elektrodenabstandes.

Elektrodenabstand von 30 mm die Entfernung, auch wenn sie um 10 mm variiert, keinen erheblichen Einfluss auf die Ausbeute mehr besitzt.

Bleibromid. Auch hier nimmt die Ausbeute zu mit steigendem Elektrodenabstand. Das Kurvenbild ist ausgeprägter als beim Chlorblei.

Temperatur 600° C. Elektrodenabstand in Millimeter	Stromstärke 2,0 Amp. Stromausbeute in Prozenten.
5	70,8
10	81,9
35	88,4
100	92,0

Bleijodid. Die Ausbeute nimmt ebenfalls zu mit steigendem Elektrodenabstand.

Temperatur 600° C. Elektrodenabstand in Millimeter	Stromstärke 1,5 Amp. Ausbeute in Prozenten
5	18,8
30	39,0
60	65,2

Zinkchlorid. Die Ausbeute nimmt mit steigendem Elektrodenabstand zu.

Stromstärke 1,5 Amp. Entfernung in Millimeter	Temperatur 600° C. Ausbeute in Prozenten
2	68,8
6	73,0
10	74,8
30	79,8
60	84,2

Zinnchlorür. Bei diesem Elektrolyten ergibt sich im Gegensatze zu den übrigen hier erwähnten eine geringe Abhängigkeit der

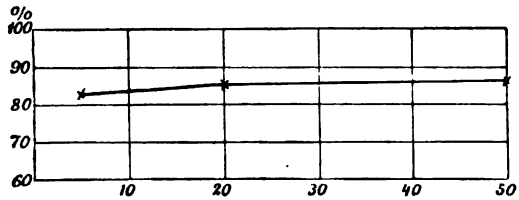


Fig. 13. Zinnchlorür, Einfluss des Elektrodenabstandes.

Ausbeute vom Elektrodenabstand. Dies kann auf die gute Löslichkeit des $SnCl_4$ in geschmolzenem $SnCl_2$ zurückgeführt werden, da in diesem Fall der Zinnverlust ziemlich unabhängig vom Elektrodenabstand ist.

Temperatur 600° C. Elektrodenabstand in Millimeter	Stromstärke 1,5 Amp. Stromausbeute in Prozenten
5	82,1
20	85,7
50	86,7

Diese Kurve ist in Fig. 13 wiedergegeben, aus welcher man sieht, dass dieser Elektrolyt einem andern Typus von Störungen bei der Elektrolyse angehört.

Auf den Einfluss des Elektrodenabstandes auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze ist schon Faraday aufmerksam geworden, indem er durch Entfernung der Elektroden einen seiner Versuche, das Bleiäquivalent zu bestimmen, zu verbessern suchte (siehe S. 7, Tabelle). Die Ursache der Steigerung

der Stromausbeute mit steigendem Elektrodenabstand im V-Rohre rührt daher, dass die mechanischen Wirbelbewegungen im Elektrolyten wesentlich durch die Vorgänge an den Elektroden, z. B. dort vorhandener Gasentwickelung, unterstützt werden. Je weiter nun die Elektroden voneinander entfernt sind, desto schwieriger werden sich diese Bewegungen von der einen Elektrode zur anderen fortpflanzen. Dementsprechend steigt die Stromausbeute, aber nur so weit, bis der Einfluss der Elektroden auf die mechanische Durchrührung überhaupt verschwindet.

Einfluss der Niveauhöhe des Elektrolyten im Troge auf die Stromausbeute (absolute Menge).

Den Einfluss der Niveauhöhe zeigt der folgende Versuch:

Temperatur 600° C. Stromstärke 1,0 Amp. Tiefe des Eintauchens der Anode	Elektrodenabstand 20 mm Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
5 mm	86,1 85,6	85,9
55 „	83,2 82,8	83,0
50 mm Unterschied		**2,8**

Bei konstantem Elektrodenabstand wurde die Quantität des Elektrolyten in Röhren von gleichen Dimensionen variiert, wodurch naturgemäss die Eintauchtiefe der Elektroden eine verschiedene wurde, ohne dass der Abstand derselben voneinander geändert wurde. Wir sehen hier die Tatsache, dass, je tiefer die Anode bei gleichem Elektrodenabstand in das Bad eintaucht, um so geringer wird die Ausbeute. Es ist daher für vergleichsweise Versuche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze notwendig, die Schicht des geschmolzenen Salzes in der V-Röhre immer ungefähr gleich hoch stehen zu lassen, so dass bei gleichem Elektrodenabstand das sich entwickelnde Chlor eine gleiche Schichthöhe zu durchstreichen hat. Es kommt sozusagen auf die absolute Menge des Elektrolyten an oder, besser gesagt, in welcher Weise eine gewisse Menge in einem bestimmten Troge verteilt ist. Die ganze Dimensionierung des Troges, seine Form und seine Füllung sind von dem grössten Einfluss. Dementsprechend sinkt, wie obige Resultate zeigen, die Stromausbeute scheinbar mit Zunahme der absoluten Menge des Elektrolyten.

Einfluss der Stromdichte.

Der Begriff der Stromdichte wurde zuerst von Robert Bunsen („Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 91, S. 619 [1854]) formuliert

und sein Einfluss auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erkannt.

„Den wichtigsten Einfluss“ — sagt Bunsen — „auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes aus, d. h. die Stromstärke, dividiert durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reduzierenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengteile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchlorürgehalt der Lösung, so erreicht man bald den Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalles begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird.“

Als Mass der Stromdichte wählte Bunsen den auf 1 mm² verteilten Strom von der absoluten Intensität 1. Bezeichnet D die Stromdichte, J die Stromstärke, q den Elektrodenquerschnitt, so wird

$$D = \frac{J}{q}.$$

Bunsen misst dann J mit der Tangentenbussole und erhält

$$J = \frac{rt}{2\pi} \operatorname{tg} \cdot \varphi.$$

Hier bedeutet r = Radius des Bussolenringes in Millimetern. φ = Nadelablenkung. t = horizontale Komponente des Erdmagnetismus in Gausssschem Masse. t wurde bestimmt, indem J mittels eines Knallgasvoltameters ermittelt wurde.

Im modernen Masse wird die Stromdichte in

$$D = \frac{\text{Ampère}}{\text{cm}^2}$$

angegeben.

Während der von Bunsen aufgestellte Begriff der Stromdichte auf dem Gebiet der Elektrolyse wässeriger Lösungen mehr und mehr dem klareren und einfacheren Begriff der Elektrodenspannung weichen muss, behauptet er sich auf dem Gebiet der Elektrolyse geschmolzener Salze mit etwas mehr Recht, da hier die Stromdichte in der Tat einige spezielle Eigentümlichkeiten aufweist und die Deutung der Erscheinungen mittels der Spannungsphänomene nicht so einfach ist.

Lorenz und Helfenstein erhielten bei Untersuchung des Einflusses der Stromdichte auf die Stromausbeute folgende Resultate:

Bleichlorid. Die Stromausbeute nimmt mit steigender Temperatur zu, bis Störungen durch die Ausbildung von Glüherscheinungen an der Anode auftreten.

Temperatur 600° C.	Elektrodenabstand 35 mm.
Stromstärke in Amp.	Stromausbeute in Prozenten
0,5	80,1
1,0	87,6
1,5	91,1
2,0	93,0
3,0	96,4
3,0	97,0
5,0 (schwankend, Glüherscheinungen)	93,4

Diese Resultate sind in Fig. 14 graphisch dargestellt.

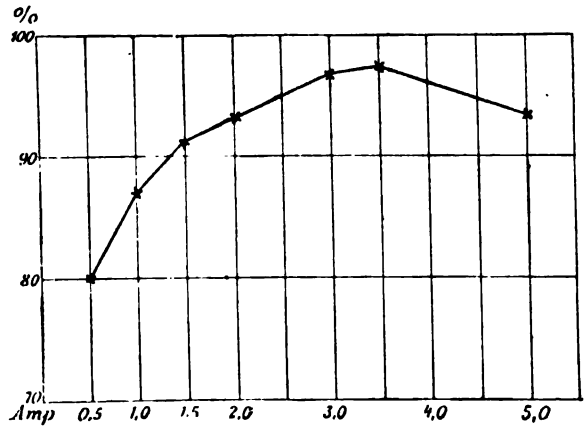


Fig. 14. Bleichlorid, Einfluss der Stromdichte.

Bei Steigerung der Stromdichte kommt es bei der Elektrolyse geschmolzener Salze oft vor, dass an der Anode Glüherscheinungen auftreten; dies zeigt sich gewöhnlich durch starkes Schwanken der Stromstärke und der Temperatur. Bei Strömen bis zu 3 Amp. bringt man das Phänomen immer zum Verschwinden dadurch, dass man die Anode der Kathode etwas nähert; 1 mm genügt in der Regel. Bei Stromstärken gegen 5 Amp. und mehr bringt man das Glühen momentan auch zum Verschwinden; allein es tritt bald wieder auf. Näheres über diese Glüherscheinungen bei höheren Stromdichten findet man in Teil III, „Polarisationen".

Bleibromid. Die Ausbeute variiert bei Änderung der Stromdichte in gleichem Sinne wie beim Chlorblei, nur viel intensiver.

Temperatur 600° C.	Elektrodenabstand 35 mm.
Stromstärke in Amp.	Stromausbeute in Prozenten
0,5	47,0
1,0	64,2
2,0	88,4
3,0	95,4
3,5	96,1

Bleijodid. Die Ausbeute sinkt rapid mit fallender Stromstärke, weit stärker als dies beim Chlor- oder Bromblei der Fall ist.

Temperatur 600° C.	Elektrodenabstand 30 mm.
Stromstärke in Amp.	Stromausbeute in Prozenten
0,7	16,0
1,5	39,0
4,5	67,3

Zinkchlorid. Die Ausbeute nimmt zu mit steigender Stromdichte; auch hier ist jedoch der Unterschied bei Strömen über 2 Amp. nicht mehr erheblich. Die Kurve verläuft sehr regelmässig und analog denen der Bleihalogene.

Temperatur 500° C.	Elektrodenabstand 30 mm.
Stromstärke in Amp.	Stromausbeute in Prozenten
0,5	70,5
1,0	83,2
1,5	90,2
2,0	93,4
3,0	97,7
5,0	97,9

Zinnchlorür. Die Ausbeute nimmt zu mit wachsender Stromdichte, und der Kurvenverlauf ist analog dem der früher behandelten Salze.

Temperatur 600° C.	Elektrodenabstand 20 mm.
Stromstärke in Amp.	Stromausbeute in Prozenten
0,5	70,5
1,5	85,7
2,5	87,9
3,0	88,3

B) Verhalten der Elektrolyte im Cylinderrohr.

Das Verhalten der Elektrolyte im Cylinderrohr ist ein im allgemeinen ähnliches demjenigen im **V**-Rohr. Der Cylindertrog unterscheidet sich jedoch dadurch vom **V**-Rohre, dass unter sonst gleichen Umständen der Elektrolyse entsprechend niedrigere Ausbeuten im allgemeinen erhalten werden.

Ausführliche Angaben über die im Cylindertroge auftretenden Verhältnisse findet man in der Untersuchung von R. Lorenz und A. Appelberg, welche weiter unten (siehe Kapitel 15) besprochen wird.

Im Cylindertroge ist ferner die Elektrolyse des ganz reinen, wasser- und salzsäurefreien Zinkchlorids von R. Lorenz und S. Grünauer (S. Grünauer, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 39, S. 389 [1904]) ausgeführt worden. Das hierzu verwendete Präparat war nach der Methode von Lorenz und Grünauer (siehe Teil I, „Zinkchlorid") im Dehydratisator dargestellt worden.

Die Versuchsanordnung war in der Weise getroffen, dass, um eine bequeme Temperaturregulierung anwenden zu können, das V-Rohr als Cylindertrog verwendet und die Bestimmungen in dem Seite 13 erwähnten Ofen durchgeführt wurden. Es wurde jedoch nur der linke Schenkel des V-Rohres jeweils als Cylindertrog verwendet, während der rechte Schenkel während der Versuche durch ein angesetztes Chlorcalciumrohr verschlossen war, um Wasseranziehung hintanzuhalten. Sollte ein Regulus aus dem Bade entfernt werden, dann wurde der Kork, mittels dessen dasselbe an das V-Rohr angesetzt war, entfernt, und der Regulus konnte mit dem Glasstab nach Helfenstein (siehe Seite 19) aus dem Bade entfernt werden. In dem linken Schenkel war überdies noch das Pyrometer eingesetzt. Die gewonnenen Reguli wurden nach Entfernung aus dem Bade 1 bis 2 Minuten lang in heissem Wasser von anhaftendem Chlorzink gereinigt und hierauf mit Filtrierpapier und einem nicht fasernden Lappen getrocknet. Wenn der Regulus aus dem Bade entfernt war, so wurde das Bad wieder angeheizt, und es konnte nach einer Unterbrechung von je 10 Minuten die Elektrolyse fortgesetzt werden, ohne dass es nötig gewesen wäre, das Pyrometer und die Elektroden aus dem Bade herauszuheben, wodurch naturgemäss sehr viel Wasser in das Bad hineingebracht worden wäre. Durch Anwendung des V-Rohres als Cylindertrog war eben dieser Übelstand beseitigt. Wohl ergab sich nach den jeweiligen Unterbrechungen, welche das Entfernen der Reguli erforderten, eine ganz minimale Gasentwickelung an der Kathode, die jedoch äusserst gering war; nach wenigen Augenblicken war sie beendet, so dass die Stromausbeuten nur eine ganz unwesentliche Beeinflussung erfuhren.

Die Füllung des V-Rohres beansprucht, beide Schenkel bis zur Hälfte gefüllt, etwa 130 g $ZnCl_2$, welche durch Entwässerung im Dehydratisator hergestellt wurden. Nach dem Einschmelzen ergab sich, entsprechend den oben angeführten Tatsachen, ein kurzes,

„saures Vorstadium“ (siehe Teil I, S. 140); der von demselben herrührende Regulus wurde aus dem Bade entfernt und erst dann immer mit der eigentlichen Bestimmungselektrolyse begonnen. Die bei den Stromausbeutebestimmungen erhaltenen Resultate sind folgende:

a) Variation der Stromdichte.

Dauer der Elektrolysen 90 Ampèreminuten.
Temperatur 600° C. Elektrodenabstand 10 mm.
Eintauchtiefe der Anode 4,5 cm.

Stromstärke in Amp.	Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
0,5	25,2 20,5	22,89
1,0	70,1 65,1	67,60
1,5	72,5 68,3	70,41
2,0	76,2 71,6	73,92
3,0	78,2 73,8	75,96

Die Ausbeute nimmt also zu mit steigender Stromdichte. Der Unterschied bei Strömen über 1,5 Amp. ist jedoch nur sehr gering.

b) Variation der Temperatur.

Dauer der Elektrolysen 90 Ampèreminuten.
Stromstärke 2 Amp. Elektrodenabstand 10 mm.
Eintauchtiefe der Anode 4,5 cm.

Temperatur in Grad Celsius	Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
525	81,0 78,5	79,74
600	74,5 70,6	72,54
680	34,1 30,5	32,31
732 (Siedepunkt)	10,4 6,1	8,26

5. Von den Störungen der Elektrolyse.

Die Störungen, welche der elektrolytische Prozess geschmolzener Salze erleidet, werden durch mannigfaltige und ineinandergreifende Vorgänge hervorgerufen. Es lassen sich etwa folgende Störungen unterscheiden:

Mechanische Verluste. Die abgeschiedenen Bestandteile können von rein mechanischen Verlusten betroffen werden.

Verdampfung. Ferner können Verluste durch Verdampfung entstehen. Viele Elektrolysen geschmolzener Salze müssen bei solchen

Temperaturen geleitet werden, dass die abgeschiedenen Bestandteile ihrem Siedepunkt nahe sind, es wird dann schwer, eine genügend ausreichende Kondensation zu bewirken, und Material wird durch Verdampfung verloren gehen. Beispielsweise liegt der Schmelzpunkt des Kochsalzes nur wenig unterhalb des Siedepunktes des Natriummetalles, so dass bei der Elektrolyse des geschmolzenen Kochsalzes ein grosser Teil des abgeschiedenen Natriums verdampft.

Chemische Nebenreaktion. Zu diesen mechanischen und physikalischen Verlusten können sich dann chemische hinzugesellen. So kommt es vor, dass die ausgeschiedenen Bestandteile die Elektrodenmaterialien oder Tiegelwandungen angreifen und hierdurch in andere, meist unerwünschte und unbrauchbare Verbindungen übergeführt werden, wie Karbide, Silicide u. a.

Bildung niederer Verbindungsstufen an der Kathode. Es können aber auch Reaktionen mit der Schmelze stattfinden. Von diesen sind für die kathodischen Vorgänge die wichtigsten diejenigen, bei welchen niedere Verbindungsstufen gebildet werden. So findet nach Guntz bei der Elektrolyse des geschmolzenen Lithiumchlorids neben der Abscheidung des Metalles die Bildung eines Lithiumchlorürs durch Vereinigung des Metalles mit dem geschmolzenen Chlorid statt.

Bildung höherer Verbindungsstufen an der Anode. Umgekehrt können an der Anode höhere Verbindungsstufen entstehen. Beispielsweise nahm Faraday an, dass sich bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleijodids an der Anode neben Jod ein Bleisuperjodid bildet. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Zinnchlorür wird in der Anode Zinntetrachlorid gebildet.

Metallnebel. Eine weitere Ursache von Verlusten bei der Elektrolyse geschmolzener Salze wurde in neuerer Zeit von R. Lorenz in der Bildung der sogen. „Metallnebel“ in den Schmelzflüssen aufgefunden. Die Metalle verteilen sich bei höheren Temperaturen in den Schmelzen in Gestalt gröberer und feinerer Tröpfchen, und äusserst feiner, erst bei stärkeren Vergrösserungen auflösbarer Nebel. Auch scheint eine direkte Löslichkeit von Metall in den Schmelzflüssen zu existieren, da manches Metall aus Salzschmelzen umkristallisiert werden kann.

Kombination der Störungen. Alle diese Ursachen von Verlusten werden bei der Elektrolyse geschmolzener Salze meist nicht einzeln, viel öfter in Kombination miteinander auftreten.

Eine der allgemeinsten Kombinationen der erwähnten Störungen ist die, dass durch Diffusionsprozesse und in viel stärkerem Masse durch die thermischen Wirbelbewegungen, welche in den geschmolzenen

Elektrolyten in hohem Grade vorhanden sind, die an der Anode und die an der Kathode entstehenden Stoffe durcheinander gewirbelt werden und in diesem Zustande weitere Nebenreaktionen veranlassen. Meist laufen diese auf Wiedervereinigung der an den Elektroden ausgeschiedenen Bestandteile unter Regeneration des ursprünglichen Produktes hinaus.

Wiedervereinigung der abgeschiedenen Produkte. Insbesondere Faraday und Bunsen sind es gewesen, die bei der Beschreibung der von ihnen ausgeführten Elektrolysen geschmolzener Salze vielfach auf die Tatsache der Wiedervereinigung der abgeschiedenen Stoffe hingewiesen haben.

Als Faraday bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleioxyd ein zu kleines Bleiäquivalent erhielt, erklärte er die eingetretenen Verluste dadurch, dass „vermutlich die positive und die negative Elektrode einander in dem Bleioxyd zu nahe standen, wodurch der Sauerstoff von der Anode hin und wieder in feinen Bläschen an die Kathode gelangen konnte und dort das reduzierte Blei berühren und wieder oxydieren konnte". Den Verlust bei der Elektrolyse von Bleijodid erklärte Faraday dadurch, dass sich an der positiven Elektrode Hyperjodid bilde, das sich in dem flüssigen Jodid löst, dann mit dem an der negativen Elektrode abgeschiedenen Blei in Berührung kommt, dasselbe auflöste und wieder zum einfachen Jodid reduziert wird. Um die Schwierigkeit bei dieser Erklärung zu beseitigen, dass Bleihyperjodid in der Glühhitze unbeständig ist, schreibt er weiter: „Wiewohl dieses zersetzt wird, wenn man es schmilzt und einige Minuten lang dunkelrot glüht, so ist damit doch nicht ganz die Möglichkeit ausgeschlossen, dass ein wenig von dem, welches im grossen Überschuss von Jod an der Anode gebildet wird, durch rasche Ströme in der Flüssigkeit bis an die Kathode geführt werde."

Auch bei der Elektrolyse des geschmolzenen Quecksilberjodids trat Faraday dieser Mechanismus der Stromverluste entgegen: „Geschmolzenes Quecksilberjodid leitete übereinstimmend mit dem ‚Gesetze der Liquido-Konduktion'. Allein es kam keine Zersetzung zum Vorschein, es erschien kein Jod an der Anode und kein Quecksilber oder keine andere Substanz an der Kathode. Ich bin zu dem Glauben geneigt, dass in dem Quecksilberjodid eine kleine Portion Quecksilberjodür gelöst geblieben war. Jodid würde dann als sekundäres Resultat an der Kathode Jodür erzeugen. Diese beiden Körper würden sich aber in der flüssigen Masse vermischen und so würde ungeachtet der fortwährenden Zersetzung keine wirkliche Trennung erfolgen."

Ähnlichen Äusserungen über die Strömungen, Bewegungen und Wiedervereinigungen in den Schmelzen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze begegnet man bei Bunsen. Als er bei der Abscheidung des Magnesiums nur $^3/_5$ der vom Faradayschen Gesetz geforderten Menge erhielt, schreibt er: „Diese Differenz muss als ausserordentlich gering erscheinen, wenn man erwägt, dass ein Teil des reduzierten Metalles als feinverteiltes Pulver im Magnesiumchlorid zurückbleibt, ein anderer Teil aber auf Kosten des an der Anode abgeschiedenen Chlors wieder verbrennt."

Auch bei der Abscheidung des Calciums, Strontiums und Bariums beschreiben Bunsen und Matthiessen ähnliches:

„Leitet man durch die geschmolzenen Chloride dieser Metalle mittels zweier grosser Polplatten von Kohle Ströme von der verschiedensten Intensität, so beobachtet man bei hoher Temperatur sowohl, als bei niederer nicht nur am negativen, sondern auch am positiven Pole eine Entwicklung zahlloser Flämmchen. Diese Flämmchen rühren von den in fein verteiltem Zustande abgeschiedenen verbrennenden Erdmetallen her, die an der Kathode aufsteigen und infolge einer durch die Chlorentwicklung **an der Anode bewirkten Strömung** bis zu dieser fortgerissen werden.

Der Konvektionsstrom (Reststrom). Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass diese Strömungen, welche von Faraday und Bunsen beschrieben werden, auf die Störungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze von ungemein grossem Einfluss sein müssen. Denn wenn an der Kathode ein Teil des abgeschiedenen Metalles unter Bildung einer niederen Verbindungsstufe mit der Schmelze reagiert und diese Verbindung sich in derselben löst und durch die thermischen und mechanischen Wirbelbewegungen des geschmolzenen Elektrolyten an die Anode geführt wird und dort wieder in die höhere Verbindungsstufe zurückverwandelt wird, so muss notwendigerweise durch diesen Vorgang sowohl ein Teil des Metalles wie auch des abgeschiedenen Anions, z. B. Halogens der Beobachtung und Messung entgangen sein, und die Ausbeute erscheint demgemäss bedeutend kleiner als sie nach dem Gesetz von Faraday sein müsste. Es entsteht aber hiernach bei der Elektrolyse des betreffenden geschmolzenen Salzes nicht etwa nur ein einmaliger Verlust an abgeschiedener Substanz, sondern die hier beschriebenen Vorgänge bilden eine Quelle fortwährender Stromverluste, indem die an der Kathode gebildeten niederen Verbindungsstufen immerwährend nach der Anode übergeführt werden, um dort zu dem ursprünglichen Elektrolyten regeneriert zu werden. Es lässt

sich daher diese Strömung vergleichen mit einem elektrischen Strome, der den Elektrolyten in umgekehrter Richtung wie der elektrolysierende Strom durchfliesst und von jener Stärke ist, wie sie der Quantität der entgegengesetzt reagierenden Stoffe bei der Elektrolyse entspricht.

Helmholtz nannte diesen Strom „Konvektionsstrom“ („Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 150, S. 483 [1873]) und legte sein Wesen an der Elektrolyse des Wassers dar. In neuerer Zeit gebraucht man auch hierfür den Namen „Reststrom“. Zahlreiche Untersuchungen sind über den Reststrom erschienen, von denen die wichtigsten diejenigen von F. Richarz und W. Nernst und deren Schüler sind. Alle diese Untersuchungen benutzen jedoch wässerige Lösungen als Grundlage der Betrachtung und als Untersuchungsobjekte. Die Theorie dieses Reststromes bei den wässerigen Lösungen baut sich nun einerseits auf die Löslichkeit von Gasen wie Sauerstoff, Wasserstoff auf, anderseits auf die Diffusion der der Elektrolyse unterworfenen Salze, die ja in wässeriger Lösung in verschiedenen Konzentrationen vorhanden sein können. Fälle, bei denen der Übergang von höheren in niedere Verbindungsstufen und umgekehrt eine Rolle spielen, sind in wässeriger Lösung auch beobachtet. So wird z. B. bei der Elektrolyse von Eisenchlorid an der Kathode Eisenchlorür gebildet, dieses diffundiert an die Anode und wird dort wieder zu Chlorid zurückverwandelt, wodurch ein fortwährender Stromverlust während dieses elektrolytischen Vorganges entsteht. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei der Elektrolyse von wässerigen Kupferchloridlösungen und vieler anderer, bei denen der Wechsel der Valenz in Betracht kommt und leicht eintritt, oder Oxydations- und Reduktionsvorgänge stattfinden.

Reststrom und Valenzwechsel. Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze liegen die Verhältnisse, welche, wie wir gesehen haben, von Faraday und Bunsen zuerst bemerkt wurden, in den Fällen, wo Substanzen zur Elektrolyse kommen, welche mehrere Verbindungsstufen zu bilden im stande sind, ganz analog. Die Erklärung des Reststromes bietet in diesen Fällen nicht die mindeste Schwierigkeit. An der Kathode bildet sich die niedrigere Verbindungsstufe, dieselbe diffundiert an die Anode und wird dort wieder in die höhere Verbindungsstufe übergeführt. Durch diesen sich fortwährend wiederholenden Vorgang geht ein Teil des angewendeten Stromes immerfort ganz nutzlos verloren und die Ausbeute an den einfachen Bestandteilen, die man bei der Elektrolyse zu erhalten beabsichtigte, wird verringert. Es kommen nun

aber bei der Elektrolyse geschmolzener Salze Fälle vor, bei denen die Erklärung des Reststromes nicht so einfach ist. Es gibt doch immerhin eine Reihe von Körpern, bei denen niedrigere Verbindungsstufen nicht bekannt sind und bei denen die sonstige chemische Charakteristik solche auch kaum erwarten lässt. In vielen dieser Fälle kann dann die Bildung einer höheren Verbindungsstufe zur Erklärung der Störungen bei der Elektrolyse herangezogen werden, wie dies z. B. von Faraday bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleijodids (siehe oben) angenommen worden ist. Ebenso könnte man daran denken, die Verluste an Stromausbeute bei der Elektrolyse des geschmolzenen Zinnchlorürs in der Weise zu erklären, dass das an der Anode gebildete Zinntetrachlorid, obschon dasselbe sehr flüchtig ist, doch zum Teil in dem geschmolzenen Elektrolyten sich auflöst, hierdurch an die Kathode gelangt und dort einen Teil des abgeschiedenen Zinnmetalles aufnimmt, indem es sich mit diesem zu Zinnchlorür reduziert. Würde so diese Erklärung wohl möglich sein, so muss doch bemerkt werden, dass sie in diesem Falle gegenüber den tatsächlichen Verhältnissen nicht Stich halten würde und sich bei ihrer genaueren Durchführung als gänzlich ungenügend erweist.

Reststrom und Gasdiffusion. Für eine Reihe von weiteren Fällen bietet die Erklärung des Reststromes aus der Bildung niederer und höherer Verbindungsstufen Schwierigkeit, wenn nämlich Substanzen zur Elektrolyse kommen, bei denen die Bildung derartiger Verbindungen nicht wohl anzunehmen ist. Man ist hierin bei den wässerigen Lösungen nicht ohne Analogon. So könnte man ja ganz gut den Reststrom bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure dadurch erklären wollen, dass — da eine niedere Verbindungsstufe des Wassers nun einmal nicht bekannt ist — an der Anode eine höhere Verbindungsstufe gebildet wird. Unter Umständen ist dies ja auch der Fall, es könnte also an die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, Überschwefelsäure, Ozon gedacht werden. Diese Stoffe könnten dann an die Kathode diffundieren und dort durch Reduktion einen Teil des elektrolysierenden Stromes vergeuden. Wie aber allgemein bekannt, bildet sich auch ein Reststrom bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure aus unter Bedingungen, bei denen an eine Bildung dieser Oxydationsmittel nicht mehr gedacht werden kann. Freilich ist dieser Reststrom sehr klein, aber er ist doch vorhanden. Helmholtz erklärte ihn aus der Löslichkeit des Sauerstoffs in dem Elektrolyten. Es findet eine fortwährende Diffusion von Sauerstoff von der Anode zur Kathode statt. Dieser Weg der Erklärung des Reststromes durch Gasdiffusionen steht nun ebenfalls in vielen Fällen bei der Elektrolyse geschmolzener

Salze durchaus offen. So könnte man beispielsweise bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Chlorides die Annahme machen, dass das an der Anode abgeschiedene Chlorgas in dem geschmolzenen Elektrolyten sich auflöst und durch Diffusionsprozesse und Wirbelbewegungen des Elektrolyten an das an der Kathode abgeschiedene Metall gelangt und von diesem einen Teil unter Regeneration des ursprünglichen Chlorids wegnimmt, wodurch ein Stromausbeuteverlust entstehen muss. In der Tat finden sich derartige Erklärungen in der Literatur vielfach ausgesprochen.

Reststrom und Metallnebel. Es gibt nun aber eine ganze Reihe von Elektrolysen im Schmelzflusse, bei denen enorme Störungen eintreten, zu deren Erklärung die Annahme der Bildung niederer oder höherer Verbindungsstufen ebensowenig wie die Gasdiffusion ausreicht. Würde man beispielsweise die Stromausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid darauf zurückführen wollen, dass das an der Anode gebildete Chlorgas durch Diffusion und Wirbelbewegung an die Kathode diffundiert und dort unter Wiedervereinigung mit dem abgeschiedenen Blei reagiert, so würde es doch schwer zu begreifen sein, dass dieser Vorgang im stande sein sollte, so grosse Verluste hervorzubringen, wie sie bei dieser Elektrolyse tatsächlich beobachtet werden. Auch müsste sich die Löslichkeit des Gases wohl mit der Temperatur verringern, während tatsächlich die Stromausbeute mit steigender Temperatur, wie im vorigen Abschnitt gezeigt ist, erheblich abnimmt. Ebensowenig kommt man mit der Erklärung der Bildung einer höheren Verbindungsstufe an der Anode durch, etwa Bleitetrachlorid (Bleitetrajodid, bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleijodids), denn es lässt sich zeigen (siehe den vorigen Abschnitt), dass sich die Elektrolyse von geschmolzenem Zinnchlorür nicht wesentlich von derjenigen des Bleichlorids unterscheidet. Bei letzterer wird aber tatsächlich quantitativ Zinntetrachlorid gebildet, während das supponierte Bleitetrachlorid ja, weil nicht nachweisbar, nur in äusserst geringen Spuren vorhanden sein dürfte. Es müssten also die Störungen in beiden Fällen von sehr verschiedener Grössenordnung sein, was nicht der Fall ist.

Der Annahme der Bildung niederer Verbindungsstufen in diesen Fällen steht bisher im Wege, dass ein chemischer Nachweis derartiger Verbindungen nicht erbracht ist.

In welcher Weise nun der Reststrom bei der Elektrolyse geschmolzener Salze zu erklären sei in den Fällen, wo die Annahme niederer oder höherer Verbindungsstufen wegfällt und wo die Gaslöslichkeit in den Schmelzen nicht zur Erklärung ausreicht, auf

diese Frage hatte in der Tat die Wissenschaft bis vor einiger Zeit keine befriedigende Antwort. Man huldigte wohl der plausiblen und stillschweigenden Annahme, dass die Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes, bei welchem weder eine niedere noch eine höhere Oxydationsstufe gebildet wird, wohl stets fast annähernd nach dem Faradayschen Gesetze in Rücksicht auf die zu erhaltende Ausbeute vor sich gehen sollte, eine stillschweigende Annahme, die ja Meister Faraday bei seinen Bemühungen, bei der Elektrolyse solcher Verbindungen das Äquivalenzgesetz zu erhalten (siehe oben), ebenfalls vorgeschwebt hat. In der Tat sollte bei der Elektrolyse derartiger Verbindungen, wenn nur noch die Gaslöslichkeit reststrombildend ist, die Stromausbeute sehr nahe dem Faradayschen Gesetze gemäss erfolgen, wie dies ja bei wässerigen Lösungen der Fall ist. Wie aber die vorigen Abschnitte dieser Schrift zeigen, treten bei der Elektrolyse geschmolzener Salze Stromverluste von so ungeheurer Grösse auf, wie solche bei den wässerigen Lösungen nur in seltenen Ausnahmefällen beobachtet werden, niemals aber in Fällen, in denen nur die Gaslöslichkeit reststrombildend ist. Es hat sich nun ergeben, dass bei der Elektrolyse geschmolzener Salze die oben bereits erwähnten Metallnebel als reststrombildendes Element auftreten.

Gerade so wie Brom, welches man unter Wasser getan hat, seinen Dampf in das Wasser entsendet und nach längerer Zeit auch Bromdampf aus der Oberfläche des Wassers heraustritt, ebenso verhalten sich Metalle, welche man bei höheren Temperaturen unter ein geschmolzenes Salz bringt. Sie entsenden ihren Dampf in die Schmelzen und unter Umständen durch diese heraus in die Atmosphäre. Ebenso wie das Brom in dem Wasser teils als solches gelöst sein wird, teils aber vielleicht Veranlassung zur Bildung gewisser Verbindungen geben wird, die mit der Lösung im Gleichgewicht sein werden, ebenso verhält sich die Metalllösung in den geschmolzenen Salzen. Wenn die dazu erforderlichen Bedingungen bei Überschreitung der Sättigung eintreten, bildet der Metalldampf in den Schmelzen Kondensationen, die in Gestalt von gefärbten Wolken und Schlieren auftreten und als Metallnebel bezeichnet worden sind. **Metallnebelbildung in den Schmelzen, Löslichkeit von Metallen in diesen, Verdampfung von Metallen aus den Schmelzen heraus, eventuelle Bildung von Chlorüren, welche mit der Metalllösung und den Bestandteilen der Schmelze im Gleichgewicht sind, alles dies bildet einen Komplex zusammengehöriger Erscheinungen, welcher den geschmolzenen Salzen eigentümlich ist und der eine sichere**

Auffassung der Störungen bei der Elektrolyse ermöglicht, die sich in konsequenter Weise durchführen lässt.

Die Aufgabe der folgenden Kapitel dieses Buches ist es nun, die Störungen der Elektrolyse geschmolzener Salze ausführlich darzulegen. Hierbei kommt die Ausbildung von niederen und höheren Verbindungsstufen in Betracht, dann die Bildung der Metallnebel und endlich die Beschreibung des Mechanismus des Reststromes, nach welchem die primären Ursachen die Stromverluste während der Elektrolyse herbeiführen und fortwährend unterhalten. Die Beschreibung der Metallnebel wird zunächst gegeben.

6. Die Metallnebel.

Beschreibung der Metallnebel. Die Erscheinung der Metallnebelbildung in geschmolzenen Elektrolyten wurde von R. Lorenz der VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich 1900 vorgeführt („Zeitschr. f Elektrochemie", Bd. 7, S. 277). Bringt man in ein Reagenzrohr aus schwer schmelzbarem Glase ein geschmolzenes Salz und wirft hierauf ein Stückchen Metall hinein, so steigen von demselben Nebel auf, die sich in dem Elektrolyten verteilen. Die Höhe der Nebelschicht und die Intensität des Nebels richtet sich nach der Temperatur des Bades. Wirft man z. B. bei sehr kleiner Flamme eines untergestellten Bunsenbrenners Blei in geschmolzenes Bleichlorid, so bemerkt man zunächst unter der ursprünglich klaren Schmelze von Bleichlorid den scharfen Meniskus des geschmolzenen Bleis. Sobald man die Flamme vergrössert und die Temperatur erhöht, sieht man einen braunschwarzen Nebel aus dem Bleiregulus aufsteigen, der sich allmählich in der umgebenden Schmelze auflöst und dieselbe gelb färbt. Sobald an einer Stelle die Schmelze gesättigt ist, bleibt der Nebel als solcher in der Schmelze schweben, indem er dieselbe undurchsichtig und trübe macht und sich gleichzeitig mit einer ziemlich scharfen Zone nach oben gegen die noch klare Schmelze abgrenzt. Erhöht man die Temperatur, so bemerkt man, wie die Zone, womit sich der Nebel gegen den noch klaren Elektrolyten abgrenzt, noch weiter in die Höhe steigt, während der Nebel gleichzeitig noch dichter und dunkler, fast schwarzbraun, wird. Lässt man die Flamme völlig das Rohr umspülen, so wird der gesamte Elektrolyt mit schwarzen Nebeln erfüllt, so dass er total damit verunreinigt und völlig undurchsichtig ist. Bei lang anhaltender Erwärmung löst sich auch dieser Nebel mit klarer gelber Farbe im Elektrolyten auf.

Schraubt man nun die Flamme wieder allmählich kleiner, so bemerkt man, wie der Nebel sich wieder verdichtet und absetzt. Zuerst erscheint der oberste Meniskus der Bleichloridschmelze da, wo diese an die Luft grenzt, wieder klar, dann senkt sich der Nebel in ziemlich scharfer Abgrenzung wieder herunter, das Bleichlorid wird oben aufgehellt, der Nebel sinkt in geschlossener Schicht immer weiter und weiter herunter, die gelbe Farbe des Bleichlorids verschwindet ebenfalls, und schliesslich wird die braunschwarze Nebelmasse bei dauernder Abkühlung scheinbar völlig von dem Regulus wieder aufgesogen. Derartige Nebelbildungen kann man bei den meisten Metallen in den allermeisten Salzschmelzen bemerken. Sehr häufig sind die Nebel charakteristisch gefärbt und in der Farbe scheinbar übereinstimmend mit derjenigen der entsprechenden Metalldämpfe. So z. B. ist der Zinknebel in einer reinen (!) Zinkchloridschmelze (siehe Teil 1, Zinkchlorid) bläulich gefärbt, der Kadmiumnebel braun, der erst bei sehr hohen Temperaturen auftretende Silbernebel schwarz. Die gleichen Nebelbildungen treten auch bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze an der Kathode auf. So zeigt sich z. B. bei Bleichlorid der Elektrolyt im Kathodenraum schwarz gefärbt, während der Anodenraum, besonders da, wo sich das Chlor entwickelt, gelb und klar ist. Durch die Beschreibung und Feststellung dieser Erscheinung ist selbstverständlich in keiner Weise ausgesprochen, von welcher Natur diese „Metallnebel“ sind. Es lässt sich nun zeigen, dass die Stromverluste, sowie eine Reihe von eigentümlichen Erscheinungen bei der Polarisation in geschmolzenen Salzen in engstem Masse mit der Bildung dieser Metallnebel verknüpft sind und mit den Bewegungen, welche sie in den Schmelzen vollführen. Ohne Zweifel bietet schon die Tatsache der Erscheinung der Metallnebel eine Handhabe für das Verständnis der Elektrolyse geschmolzener Salze, und ist auch für die technische Durchführung dieser Elektrolysen nicht ohne Bedeutung.

Natur der Metallnebel. Was nun das Wesen der so entstehenden „Metallnebel“ anbelangt, so ist deren Natur durchaus nicht völlig aufgeklärt. Es ist auch von vornherein nicht ausgeschlossen, dass die Natur der Metallnebel in vielen Fällen eine komplizierte sein kann. In manchen Fällen besteht der Metallnebel sicher aus nichts weiter, als einer Unzahl kleiner Tröpfchen aller Grössen von regulinischem Metall, in anderen Fällen mögen in dem Schmelzfluss unlösliche niedere Chlorüre oder andere Verbindungen dem Nebel beigemischt sein. Dass es sich in vielen Fällen um regulinische Metallteilchen handeln muss, ja geradezu um Metalldämpfe, wird dem Verständnis am meisten bei

den Versuchen am Kadmiumchlorid nahe gerückt. Der Schmelzpunkt dieses Elektrolyten liegt bei etwa 570°, sein Siedepunkt bei 964°. Eine Schmelze von Kadmiumchlorid kann also zwischen diesen Temperaturen im Fluss erhalten werden. Nun liegt aber der Siedepunkt des Kadmiummetalles gerade zwischen diesen Temperaturen, nämlich bei 780°. Es ist also möglich, metallisches Kadmium unterhalb einer Schmelze von Kadmiumchlorid zur Verdampfung und Destillation zu bringen. Man beobachtet nun, wenn man metallisches Kadmium unterhalb einer Kadmiumchloridschmelze allmählich seinem Siedepunkte nahe bringt, bis es ins Sieden gerät, kaum einen Unterschied in der Erscheinung der Nebelbildung, als nur in deren quantitativer Äusserung. Schon unterhalb des Siedepunktes steigt der braune Nebel von dem Metall auf, steigert man dann die Temperatur bis zum Siedepunkte des Metalles, so wird die Nebelbildung immer intensiver und stärker, bis endlich das Metall geradezu durch die Schmelze hindurchsiedet und sich oberhalb derselben an den kälteren Stellen der Gefässe metallisch kondensiert. Allerdings bemerkt man gleichzeitig bei den höheren Temperaturen, dass der Nebel teilweise von der Schmelze aufgenommen und absorbiert wird, wobei er verschwindet und eine dunkle, aber durchsichtige Lösung neben den Nebeln entsteht. Ob diese „Lösung" wiederum nur eine äusserst feine Suspension darstellt, ob sie als eine wirkliche Lösung des Metalles, als solches, in der Schmelze anzusehen sei oder ob das Metall von der Schmelze chemisch aufgenommen wird (wobei sich Metall und Chlorid etwa zu einem Chlorüre verbinden), lässt sich von Auge nicht entscheiden. Lässt man aber eine solche Schmelze erstarren, so stellt das Produkt im Gegensatze zu einer erstarrten reinen Kadmiumchloridschmelze, die eine rein weisse Farbe besitzt, eine stark grau gefärbte Masse dar. Leider ist es bisher nicht gelungen, einen Dünnschliff dieser hygroskopischen Masse herzustellen, der eine genügend starke Vergrösserung, etwa mit seitlicher Durchleuchtung, zur Beobachtung gestattet hätte. Bei mässigen Vergrösserungen erscheinen die Kanten der Kriställchen farblos, homogen und durchsichtig. Löst man hingegen die Schmelze in Wasser, so tritt kristallisiertes Kadmiummetall in äusserst feiner Verteilung daraus zu Tage. Bei mässigen Vergrösserungen unter dem Mikroskope ist bei Betrachtung des Lösevorganges in Wasser nicht zu erkennen, ob die Ausscheidung des kristallisierten Kadmiums unter Zersetzung erfolgt oder nicht.

Einer Anregung Bredigs folgend („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 7, S. 286 [1901]), haben R. Lorenz und G. Auerbach („Zeitschr.

f. anorg. Chemie", Bd. 28, S. 1 [1901]) versucht, eine „Kadmiumlösung" in geschmolzenem Kadmiumchlorid nach dem Prinzipe von Tyndall zu untersuchen, d. h. zu prüfen, ob das beim Durchgang intensiver Lichtstrahlen diffundierte Licht polarisiert sei oder nicht. Wenn die Lösung lediglich aus feinen Tröpfchen bestünde, würde sie die Erscheinungen der diffusen Zerstreuung zeigen müssen. Es wurde bei diesen Versuchen das in der Optik gebräuchliche Verfahren zur Prüfung auf elliptische Polarisation (vergl. Müller-Pouillets „Lehrbuch der Physik", Bd. 2, Abt. 1, S. 1143 u. 1149. Neunte Auflage von Pfaundler-Lummer, Braunschweig 1897) angewendet. Mit Hilfe eines Projektionsapparates mit Bogenlichtbeleuchtung wurde ein paralleler Lichtkegel erzeugt und dieser durch das geschmolzene Salz geschickt, in dem sich der Metallregulus befand. Es wurde dann von oben, also senkrecht zum Lichtkegel, durch ein Nicol in das Rohr hineingesehen und dasselbe gedreht. Bei Anwesenheit von polarisiertem Licht sollten sich nun Helligkeitsunterschiede zeigen, es wurden aber keine bemerkt. Um dem Einwand zu begegnen, dass dieselben übersehen seien infolge Anwesenheit von elliptisch polarisiertem Lichte, das ja nur sehr geringe Helligkeitsunterschiede zeigt, wenn die Ellipse sich dem Kreise nähert, wurde eine Viertel-Undulationsglimmerplatte eingeschoben, um so ein linear polarisiertes Licht zu erhalten. Bei den beiden Versuchen, die ausgeführt wurden, Blei in Bleichlorid und Kadmium in Kadmiumchlorid, konnte weder ohne noch mit Glimmerplatte ein Helligkeitsunterschied wahrgenommen werden. Das deutet darauf hin, dass es sich hier um natürliches, unpolarisiertes Licht handelt, welches von den Metallteilchen reflektiert wurde, damit ist aber noch keine Entscheidung darüber getroffen, ob neben den suspendierten Metallteilchen nicht gelöstes Metall in homogener Lösung vorhanden ist. In Rücksicht auf die experimentellen Schwierigkeiten, mit welchen die Ausführung dieser Versuche verbunden ist, ist aus diesen ein abschliessendes Urteil noch nicht zu fällen.

Hingegen sind die „Zinknebel" in völlig reinem Zinkchlorid deutlich als metallische Tröpfchen sehr verschiedener Feinheitsgrade erkennbar. Die Ausbildung der Zinknebel in einer Schmelze von Zinkchlorid wurde von R. Lorenz in Gemeinschaft mit S. Grünauer studiert (S. Grünauer, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 39, S. 389 [1904]). Es gelang diesen beiden und R. Lorenz mit N. T. M. Wilsmore und E. Berl, eine Reihe von photographischen Aufnahmen des Zinknebelphänomens auszuführen. An dieser Stelle muss jedoch, um Missverständnissen vorzubeugen, folgendes erwähnt werden. Die

Untersuchungen über die Elektrolyse von geschmolzenem Zinkchlorid (siehe Teil I, „Zinkchlorid“) haben ergeben, dass verschiedene Zinkchloridsorten je nach ihrem Wassergehalt sich hierbei verschieden verhalten. Elektrolysiert man sogen. „schlecht elektrolysierbares“, wasserhaltiges Zinkchlorid, so wird die anfangs wasserklare Schmelze rasch getrübt. Es breitet sich in derselben ein schmutzigblauer bis schwarzgrauer Körper aus, welcher die ganze Schmelze erfüllt und undurchsichtig macht. Diese Erscheinung darf nicht mit den Metallnebeln verwechselt werden, wenngleich sie unter Mitwirkung derselben zu stande kommt. Sie erklärt sich folgendermassen.

1. Die Anode aus Kohle wird bei Gegenwart einer wasserhaltigen, also basischen Schmelze in ähnlicher Weise angegriffen, wie es etwa geschieht, wenn man Kohle in schmelzendes Ätznatron eintaucht oder als Anode in konzentrierten Alkalilösungen bei der Elektrolyse verwendet, desgleichen in erhitzter starker Schwefelsäure. Sobald sich an einer Kohlenanode Hydroxylionen entladen, wird die Kohle zu einer braunen Substanz oxydiert und gleichzeitig unter heftigem Krachen in feine Kohlepartikelchen zerstäubt. In wässeriger Lösung ist diese Erscheinung durch die Untersuchungen von A. Coehn („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 2, S. 541 [1896]; Bd. 3, S. 424 [1897]) bekannt, dem es gelang, den Kohlenstoff aus solchen Lösungen an der Kathode wieder elektrolytisch abzuscheiden. Auch ist diese Zerstörung der Kohleanoden in der Praxis sehr wohl bekannt; sie tritt immer dann auf, wenn sich neben Chlorionen Hydroxylionen entladen, während Kohle sowohl in wässeriger Lösung, wie auch insbesondere bei der Elektrolyse geschmolzener Salze gegen reine Chlorionen beständig ist (R. Lorenz, „Zeitschr. f. angewandte Chemie“ 1893, Nr. 11). Ein Teil des oben erwähnten schwarzgrauen Körpers besteht aus den in Lösung gegangenen Kohlekörpern und aus den durch Zerstäubung entstandenen Kohlepartikelchen.

2. Bei der Elektrolyse eines wasserhaltigen Zinkchlorids scheidet sich, wie R. Lorenz und H. S. Schultze (H. S. Schultze, „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 29, S. 323 [1899]) gezeigt haben, in sehr feiner Verteilung ZnO und $Zn(OH)_2$ aus, weil metallisches Zink aus dem Wasser einer wasserhaltigen Schmelze von Zinkchlorid unter Wasserstoffentwicklung Zinkoxyd bildet. R. Lorenz und H. S. Schultze haben ferner gezeigt, dass das in den Schmelzen auf diesem Wege ausgeschiedene Zinkoxyd nach und nach eine bläuliche Farbe annimmt und das entstehende Produkt erwies sich als ein Analogon des Zinkstaubs (siehe Teil I, „Bildung von Zinkstaub in geschmolzenem Zinkchlorid“). Diese Erscheinung beruht darauf, dass der in der Schmelze

vorhandene Zinknebel durch das fein verteilte Zinkoxyd auf dessen Oberfläche kondensiert wird. Dieses Produkt, das Lorenz und Schultze, da sie keinen Kohlenstoff bei diesen Untersuchungen zugegen hatten, sozusagen rein darstellen konnten, mischt sich bei der Elektrolyse den Kohlenstoff-Färbungen und Partikelchen bei. Hieraus geht nun hervor, dass es unstatthaft ist, die graublaue bis schwarze Substanz, welche bei der Elektrolyse eines auch nur Spuren von Wasser enthaltenden geschmolzenen Zinkchlorids entsteht, mit der Erscheinung der Metallnebel zu verwechseln.

Die Metallnebelbildung tritt hingegen in ganz anderer Weise auf, wenn absolut trockenes und reines geschmolzenes Zinkchlorid der Elektrolyse unterworfen wird (siehe Teil I, „Zinkchlorid"). Die Schmelze bleibt dann wasserklar, die Kohlenanode wird nicht angegriffen, Zinkstaub wird nicht ausgeschieden. Hingegen bemerkt man von der Kathode das Aufsteigen und Hinüberziehen von im auffallenden Lichte äusserst feiner Metalltröpfchen zur Anode mit quecksilberähnlichem Glanze, die sich bei höheren Stromdichten ganz leicht mit freiem Auge erkennen lassen, so dass die kleinsten eben nur einen unauflöslichen Nebel bilden. Sehr deutlich tritt die Erscheinung im Zylindertroge zu Tage, da in diesem Falle der Weg von der Kathode zur Anode ein kürzerer ist. In der Nähe der Anode wird er von dem sich dort entwickelnden Chlor aufgezehrt, was man ebenfalls mühelos beobachten kann. Beistehende Fig. 15 zeigt die photographische Abbildung eines Zylindertroges mit dem Metallnebel. Die nach vorne gedrehte, deutlich sichtbare Elektrode ist die Kathode, während die Anode, mit dieser parallel gehend, sich rückwärts im Troge befindet und durch Solarisation auf der Platte unsichtbar geworden ist. Am Boden des Rohres ist der abgeschiedene Zinkregulus sichtbar. Der von der Kathode ausgehende Metallnebel hat in diesem Falle eine fächerförmige Gestalt.

Fig. 15

Durch Erhöhung der Temperatur werden auch hier diese Streifen

zum Verschwinden gebracht, so als ob eine wirkliche Auflösung des Metalles in der Schmelze stattfände.

Der Annahme einer echten Löslichkeit von Metallen in Schmelzflüssen stehen ohne Zweifel gewisse Bedenken entgegen. So z. B. erblickt Nernst („Theoretische Chemie", 3. Auflage, S. 376) eine Besonderheit des metallischen Zustandes darin, dass für kein einziges Metall ein nicht metallisches Lösungsmittel bekannt sei, welches dasselbe ohne chemische Einwirkung zu lösen im stande wäre, und aus dem das reine Metall durch Kristallisation zurückgewonnen werden könnte. Und ebensowenig seien aus einer metallischen und einer nichtmetallischen Substanz gebildete isomorphe Gemenge bekannt. Ferner steht im engsten Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle ihre Undurchsichtigkeit. Es sind keine nichtmetallischen Substanzen bekannt, die erst in so dünnen Schichten durchsichtig werden, wie dies bei den Metallen der Fall ist. Im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie ist die optische Undurchsichtigkeit des metallischen Zustandes darauf zurückzuführen, dass sie sich im Gegensatz zur elektrolytischen Leitfähigkeit auch gegenüber so schnellen elektrischen Schwingungen, wie es die Lichtschwingungen sind, immer noch als gute Leiter verhalten, während bei den elektrolytischen Vorgängen die Elektrizität nur gleichzeitig mit Materie verschiebbar ist, also eine merkliche Trägheit besitzt.

Hiergegen ist jedoch einzuwenden, dass einerseits die Maxwellschen Gleichungen nur für gewöhnliche Temperaturen abgeleitet sind und sie nichts aussagen über etwaige Vorkommnisse, die bei höheren Temperaturen doch eintreten könnten, anderseits wäre es auch wohl denkbar, dass die Metalldämpfe und Nebel, bevor sie von den Schmelzen aufgenommen und gelöst werden, in den kolloïdalen Zustand übergehen, resp. die Metalle in diesem Zustande in der „Lösung" vorhanden sind. Hierauf hat Bredig („Über die Chemie der extremen Temperaturen", Leipzig 1901) bei Besprechung der von R. Lorenz beobachteten „Metalllösungen" aufmerksam gemacht. Auch darf erwähnt werden, dass, wenn der „durchsichtige" Kohlenstoff, wie es mehr und mehr den Anschein gewinnt, wirklich als solcher in dem „undurchsichtigen" metallischen Eisen löslich ist, dann auch die reziproke Löslichkeit nicht gut wohl von der Hand zu weisen ist. Endlich sei zu dieser Frage noch angemerkt, dass in dem gasförmigen Aggregatzustande die Kennzeichen des metallischen Zustandes verschwinden. Die „Auflösung" der Metalle in den Salzschmelzen erfolgt aber stets unter Bedingungen, bei denen die Metalle bereits merkliche Dampfspannungen angenommen haben. Glühende Metalldämpfe leiten

aber kaum anders als glühende Luft (vergl. hierüber die Literaturzusammenstellung in Winkelmann, „Handb. d. Physik", Bd. 3 [I], S. 343).

Analogie oder Identität mit den durch Metalle gefärbten Gläsern und den kolloïdalen Lösungen. Die Erscheinung der Metallnebelbildung und der Metalllösung in den schmelzflüssigen Elektrolyten weist eine durchgreifende und frappante Analogie mit den Erscheinungen an den durch Metalle gefärbten Gläsern auf, wie z. B. die goldhaltigen Rubingläser, deren Untersuchung in neuerer Zeit besonders durch R. Zsigmondy eine wesentliche Förderung erfahren haben. Es ist daher im folgenden von den Untersuchungen und Beobachtungen an gefärbten Gläsern das wichtigste Hierhergehörige ganz kurz zusammengestellt. Ein gefärbtes Glas kann als eine in ihrem Zustande bei hoher Temperatur fixierte Schmelze angesehen werden.

7. Durch Metalle gefärbte Glasflüsse und über kolloïdale Goldlösungen.

Am Schluss der im Jahre 1875 von Max Müller veröffentlichten Untersuchungen („Dinglers Polyt. Journ.", Bd. 201, S. 147 ff. [1871]) über das goldhaltige Rubinglas ist auf die Anschauung verwiesen, dass das Glas, wenn es geschmolzen ist, die Eigenschaft habe, Metalle im regulinischen Zustand aufzulösen und dass das Rubinglas nichts anderes als eine erstarrte Lösung des Metalles im Glasfluss darstellt. Diese Anschauung wurde hierauf von P. Ebell („Dinglers Polyt. Journ.", Bd. 213, S. 53 ff [1874]) einer ausführlichen Untersuchung unterzogen. Wegen der (siehe vorigen Abschnitt) angeführten unverkennbaren Ähnlichkeit der bei der Elektrolyse geschmolzener Salze auftretenden Erscheinungen der Metallnebel, mit den Erscheinungen an den Rubingläsern muss hier auf letztere eingegangen werden. Nach Ebell unterscheidet man zwei Hauptformen, in denen das goldhaltige Glas auftritt. Eine homogen durchsichtige und eine andere, in der das Gold in feinverteiltem Zustande ausgeschieden ist. Bei den Kupfergläsern unterscheidet man ausser dem blauen mit Kupferoxyd gefärbten Glase, dreierlei mit Kupfer rot gefärbte Gläser: den Kupferrubin, den Hämatinon und den Aventurin.

Der Hämatinon wurde von von Pettenkofer („Abhandl. d. naturw.-techn. Kommission d. königl. bayerischen Akad. d. Wissenschaften", Bd. 1, S. 123 ff.) wiedererfunden und untersucht. Nach

von Pettenkofer beruht die Farbe des Hämatinons und des Aventurins auf Abscheidung von Kupferoxydulsilikat. Wöhler hingegen, der den Aventurin schon früher („Ann. d. Chemie", Bd. 45, S. 123) untersuchte, hält die betreffenden Kristalle einfach für metallisches Kupfer. Frémy und Clémandot („Dinglers Polyt. Journ.", Bd. 99, S. 465) stützen sich auf Wöhlers Ansicht, hingegen meint Hautefeuille („Bull. de la Soc. d'Encouragement" 1861, S. 609), dass deshalb kein metallisches Kupfer vorhanden sein könne, weil die Masse mit Quecksilbersalzen nicht weiss wird. Die Ansicht, dass es sich um Kupfermetall in den gefärbten Gläsern handelt, ist dann von Ebell wohl so gut wie sicher gestellt worden, so weit dies auf chemischem Wege möglich ist.

Die Kupferrubingläser entstehen auf zweierlei Weise. Erstens, indem das fertige Glas mit einer Mischung von Kupferhammerschlag und Terpentinöl eingebrannt wird (Lasur) und zweitens, durch Schmelzung, indem die Glasmasse von vornherein mit den kupferhaltigen Materialien verschmolzen wird. Für den ersteren Fall handelte es sich bei der Untersuchung Ebells darum, nachzuweisen, ob die Reduktion des Kupfers bis zu metallischem Kupfer vorschreitet, oder ob dieselbe beim Oxydul, resp. Oxydulsilikat stehen bleibt. Die Versuche ergaben, dass man Reduktion bis zu metallischem Kupfer annehmen muss. Beim Verschmelzen des Oxyds mit dem Glas entsteht kein Rubin, wenn die Atmosphäre nicht reduzierend war. Bringt man ein derartiges Glas in eine reduzierende Atmosphäre, so entwickelt sich die Rubinfarbe. Dies geschieht z. B. beim Glühen im Wasserstoffstrom. Füllt man ein Glasrohr mit Kupferdrehspänen und erhitzt bis zum Glühen im Wasserstoffstrom, so bildet sich kein Rubinglas. Erhitzt man jedoch das Rohr im Luftstrom und dann nach einiger Zeit im Wasserstoffstrom, so entwickelt sich der Rubinglanz. Das Kupfer geht als Kupfersilikat in Lösung und die Rubinfarbe entsteht durch Reduktion dieser Verbindung. Dass die Reduktion hierbei bis zu metallischem Kupfer vor sich geht, folgt u. a. aus folgendem Versuch: Beim Erhitzen des Rohres mit Kupfer im Luftstrom kann man bemerken, dass sich das Kupfer mit schwarzem Kupferoxyd überzieht, welches sich teilweise in dem Glase auflöst. Bei der Reduktion im Wasserstoffstrom wird nun das überschüssige, an der Glaswand haftende Kupferoxyd zu Metall (nicht Oxydul) reduziert, während sich an den unmittelbar anliegenden Stellen im Glase die Rubinfarbe entwickelt. Nach Ebell ist es wohl nicht anzunehmen, dass sich bei gleicher Temperatur i m Glase Oxydul, ausserhalb des Glases aber Metall bilden soll. Die auf-

fallendsten Resultate erhielt Ebell bei der Untersuchung des im Schmelzflusse. erzeugten Rubinglases. Hierbei konnte er nämlich die Kupferoxydultheorie dadurch prüfen, dass ein tatsächlich kupferoxydulhaltiges Glas erzeugt und dessen Verhalten untersucht wurde. Setzt man Kupferoxydul zu einem Satz klaren Glases im Schmelzflusse, so löst es sich darin auf. Nach dem Abkühlen erhält man ein blaues Glas, das Kügelchen von metallischem Kupfer enthält. Das Oxydulsilikat zersetzt sich also in der Hitze in Oxydsilikat und metallisches Kupfer. Der Hämatinon unterscheidet sich dadurch vom Rubin, dass man in demselben unter dem Mikroskop bereits deutlich einen prachtvoll kristallisierten metallglänzenden Körper wahrnimmt. Im Aventurin endlich erreichen die Kristallflitter makroskopische Grösse. Bereits Wöhler hat diese Flitter als metallisches Kupfer angesehen. Er schloss dies aus der Ähnlichkeit derselben mit dem kristallinischen Kupfer, welches aus Kupferoxydsalzen durch phosphorige Säure gefällt wird. von Pettenkofer machte dann im Jahre 1857 gegen Wöhlers Annahme den Einwand geltend, dass Aventurin auf geschliffenen Flächen nirgends roten Metallglanz zeige. Wenn die Kristalle metallisches Kupfer wären, so müsste auf dem Schliff ein Metallglanz hervortreten. Seiner Ansicht nach sind daher die Flimmer des Aventurin Kristalle von Kupferoxydulverbindungen. Im Jahre 1861 bekannte sich Hautefeuille zu derselben Ansicht. Wenn die Kristalle metallisches Kupfer wären, so müsste Aventurin beim Schmelzen ein Metallkorn geben. Ferner sei ein zweiter Einwand in dem Verhalten des Aventurin gegen Kalilauge zu suchen. In der siedenden Lauge löst sich das feingepulverte Glas auf. Unterbricht man die Wirkung des Kalis in dem Moment, wo sich ausschliesslich die glasige Grundmasse gelöst habe, so bleibt ein violetter Rückstand, den Hautefeuille für die ausgeschiedenen Kristalle hält, welcher an der Luft grün wird, aber mit Quecksilbersalzen nicht weiss wird und sich also nicht wie metallisches Kupfer verhält. Nach Ebell ist jedoch bei diesen Einwänden gegen die Ansicht Wöhlers einmal die ausserordentliche Dünne der Kristallblättchen des Aventurin völlig übersehen, durch welche beim Schleifen das Entstehen eines Metallschliffes unmöglich ist. Ferner ist unberücksichtigt gelassen, dass das Metall beim Schmelzen der Gläser in der Wärme wieder gelöst wird, welches beim Erkalten sich abscheidet. Ausserdem sind die mit Kalilauge zurückbleibenden Teile durchaus nicht die Aventurinteilchen. Um über die metallische Natur der Kristalle zu entscheiden, stellte Ebell folgenden Versuch an: Es musste ein Reagens gefunden

werden, welches einerseits eine sichere Reaktion auf metallisches Kupfer bietet, während es anderseits jede Möglichkeit einer etwaigen Aufschliessung des Glases ausschliesst. Ein solches Mittel wurde in der Lösung von Silbernitrat in absolutem Alkohol gefunden. Digeriert man feingepulverten Aventurin einige Tage mit dieser Lösung, so hinterlässt das zur Trockne gedampfte Filtrat keine Spur von Kieselsäure und nimmt, mit Ammoniak versetzt, eine blaue Farbe an. Anderseits gibt das bis zum völligen Verschwinden der Silberreaktion mit Alkohol ausgewaschene Glas nach dem Ansäuern mit Salpetersäure eine starke Silberreaktion. Auf Grund dieser Versuche spricht sich Ebell entschieden für eine Löslichkeit des metallischen Kupfers als solches im Glasflusse aus. Kühlt man Glas, in welchem metallisches Kupfer gelöst ist, rasch ab, so erstarrt die Schmelze farblos, weil die wirkliche Metalllösung farblos ist. Sobald man dies Glas langsam erwärmt (Anlaufenlassen), so **kondensiert sich das Kupfer metallisch aus der übersättigten Lösung zu den Nebeln, welche die Ursache der Glasfärbungen sind.** Im Verlauf seiner weiteren Untersuchungen geht dann Ebell auf die silbergefärbten Gläser ein und findet dort dieselben Verhältnisse.

Als färbendes Pigment in einem purpurgefärbten Glase wurde von L. Jatschewsky („Verhandl. d. k. russ. min. Gesellsch.“, Bd. 37, S. 57; „Zeitschr. f. Kristallogr.“, Bd. 34, S. 700) ebenfalls kristallisiertes metallisches Kupfer nachgewiesen.

Zahlreiche verwandte Versuche hat R. Zsigmondy an silberhaltigen Gläsern ausgeführt (Dinglers „Polytechn. Journ.“, Bd. 306, Heft 3 u. 4 [1897]). Er kommt zu dem Resultat, dass das Silber als Oxyd vom Glase aufgenommen wird, sich aber dann darin durch verschiedene Reduktionsmittel in Metall verwandeln lässt, welches in einem dem kolloïdalen Zustande völlig gleichwertigen im Glase verharrt oder auch als dichte Trübung ausgeschieden wird.

Schon aus diesen Untersuchungen geht wohl unverkennbar die Analogie hervor, welche die mit Metallen gefärbten Gläser mit den mit Metallnebeln erfüllten geschmolzenen Elektrolyten besitzen. Hier wie dort bemerkt man die Tatsache, das sich ein Nebel in den Schmelzen verteilt, derselbe kann bei hohen Temperaturen „gelöst“ werden und „verschwinden“; aus der „Lösung“ scheiden sich beim Abkühlen die Nebel wiederum ab. In den Gläsern, wie bei dem Kadmiumchlorid, erscheint das Metall nach dem Erstarren in Gestalt prachtvoller, wenn auch äusserst feiner Kriställchen der verschiedensten Grössenordnungen. Hier, wie dort, sind viele der Nebel und Färbungen unzweifelhaft als regulinische Metalle anzusehen; hier,

wie dort, taucht die Frage nach der Natur der „Lösungen“ der Metalle auf; hier, wie dort, wird sie verwischt durch das nicht völlige Ausgeschlossensein chemischer Einwirkungen, niedrigerer Verbindungsstufen, aber hier, wie dort, drängen doch viele Tatsachen zu der Annahme, dass neben den durch chemische Wirkungen erreichbaren „Lösungen“ doch auch auf eine wirkliche Löslichkeit der Metalle in Schmelzflüssen Bedacht genommen werden muss.

Am besten untersucht sind diese Verhältnisse begreiflicherweise an den wertvolleren Gläsern, doch mag es nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass diese Erscheinungen auch bei den gewöhnlichen Gläsern keine vereinzelten, sondern verbreitete sind. Was ist die schwarze Substanz, welche sich in einem Bleiglase beim Erhitzen desselben vor der reduzierenden Gebläseflamme ausscheidet? Ist sie Bleioxydul, welches bei diesen Temperaturen vielleicht nicht beständig ist oder sich in dem Glase als farbloses Oxydulsilikat lösen könnte, oder ist sie metallisches Blei in Nebelform?

Von ganz besonderem Interesse für die Erkenntnis der Natur der Metallnebel in den gefärbten Gläsern sind die Untersuchungen von Richard Zsigmondy an den Goldrubingläsern. Diese Untersuchungen nahmen ihren Anfang bei den kolloïdalen wässerigen Goldlösungen (vgl. „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 4, S. 546 [1898]). Es gelang ihm, wässerige Lösungen von Gold herzustellen, die auch nach langem Stehen nichts absetzen. Eine solche Lösung liess sich durch Dialyse bis auf den Gehalt von $^1/_{10}$ % Gold einengen. Versetzt man eine solche rote Lösung mit Kochsalz oder mit verdünnten Säuren, so wird sie momentan blau. In den blauen Flüssigkeiten ist das Metall schon zu grösseren Teilchen vereinigt, schliesslich fällt es pulverförmig heraus. Bei der Elektrolyse scheidet sich das Gold an der positiven Elektrode als schwarzes Pulver ab, das nach dem Trocknen Metallglanz annimmt. Trennt man die positive Elektrode von der Flüssigkeit durch eine Membran, so fällt das Gold auf dieser als blauschwarzes Pulver nieder. Von Schimmelpilzen wird das Gold aus der Flüssigkeit aufgenommen. Sie kondensieren es auf ihrem Gewebe, so dass kolloïdale Goldlösungen unter Umständen ganz von Schimmelpilzen entfärbt werden können. Mit Quecksilber lassen sich die Lösungen nicht ausschütteln.

Obige Mitteilungen ergänzte Zsigmondy durch eine Reihe ausführlicher Untersuchungen über die kolloïdalen Lösungen des Goldes („Ann. d. Chemie“, Bd. 301, S. 29 u. 362 [1898]) und einige Anwendungen dieser Lösungen, als Reagens auf Kolloïde („Zeitschr. f. analyt. Chemie“ 1901, S. 697) und zur Charakterisierung von

Eiweissstoffen (Schulz und Zsigmondy, „Zeitschr. f. d. ges. Biochemie“, Bd. 3, S. 137 [1902]).

In diesen Arbeiten werden Darstellung und Eigenschaften der Goldlösungen genau beschrieben; es wird der Nachweis geführt, dass es sich in den Lösungen wirklich um metallisches Gold handelt: niedergefallenes Gold enthält keine genügenden Mengen von Sauerstoff, als dass eine Oxydationsstufe des Metalles in der Lösung anzunehmen wäre. Auch wurden die Absorptionsspektra der roten und blauen Goldlösungen bestimmt. Ferner wurden im Anschluss an die Arbeiten Faradays über kolloïdale Goldlösungen (Experimental Relations of Gold and other Metals to light. „Philosoph. Trans.“ 1857, S. 145) Versuche darüber angestellt, wie sich die verschiedenen Goldlösungen im durchfallenden Lichte verhalten. Es ergab sich, dass sie bei auffallendem Lichte meist schwache, falsche Fluoreszenz oder diffuse Zerstreuung zeigen. Je feiner die Goldverteilung, desto schwächer die Reflexe. Man kann Flüssigkeiten von gleichen Goldgehalten herstellen, die ausserordentlich stark getrübt sind und im auffallenden Lichte das Aussehen von mattgeschliffenem Kupfer bekommen. Bei den feineren Lösungen ist hingegen die Hauptmenge des Goldes im auffallenden Lichte unsichtbar. Alle goldhaltigen Flüssigkeiten, auch die stark getrübten, erscheinen unter den stärksten mikroskopischen Vergrösserungen bei gewöhnlicher Beleuchtung als homogen. Der Cassiussche Goldpurpur enthält kolloïdales metallisches Gold.

Von ganz besonderem Interesse ist nun die Frage nach der Natur der kolloïdalen Goldlösungen. Zsigmondy unterscheidet in seinen verschiedenen Mitteilungen stets zwischen solchen goldhaltigen Flüssigkeiten, aus denen sich, wenn auch vielleicht erst nach längerer Zeit, noch Metall absetzt, und solchen, bei denen dies Absetzen überhaupt nicht mehr stattfindet. Diese Flüssigkeiten lassen sich sogar bis zu einem gewissen Grade einkochen, ohne Metall fallen zu lassen. Sie werden von Zsigmondy als Lösungen bezeichnet.

Im weiteren Verfolg seiner Untersuchungen unternahm es R. Zsigmondy, in Gemeinschaft mit H. Siedentopf, die Teilchengrössen der kolloïdalen Goldlösungen messend zu verfolgen („Zeitschrift für Elektrochemie“, Bd. 8, S. 684 [1902]). Wie schon aus den Arbeiten von Linder und Picton, Lobry de Bruyn („Rec. d. trav. chim. d. Pays Bas.“, Bd. 19, S. 236 [1900]). Hardy („Zeitschr. f. physik. Chemie“, Bd. 33, S. 385 [1900]), Bredig („Anorganische Fermente“, Leipzig 1901, S. 21), Donnan („Zeitschr. f. physik. Chemie“, Bd. 37, S. 735 [1901]) hervorgeht, kommen bei

den kolloïdalen Lösungen Teilchengrössen in Betracht, deren obere Grenze unter dem Auflösungsvermögen des Mikroskopes liegt, deren untere aber noch nicht genau festgestellt ist. Bedenkt man, dass der geringe osmotische Druck, welchen Kolloïdlösungen zeigen, resp. die geringe beobachtete osmotische Trennungsarbeit, zu erklären sein kann aus Verunreinigungen mit Kristalloïden aus der elektrischen Potentialdifferenz zwischen den Teilchen und dem umgebenden Medium („pseudoosmotischer Druck") u. a. m., wie Bredig („Anorganische Fermente") ausführte, dass anderseits das Mikroskop, dieser sichere Führer durch das Gebiet des Heterogenen, nach bisherigen Anschauungen bei Grössen unter etwa halber Wellenlänge versagt, so wird man erkennen, dass das weite Gebiet zwischen den molekularen Dimensionen und der Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskopes bisher der Erforschung wenig zugänglich war. Von H. Siedentopf und R. Zsigmondy wurde mit den Mitteln der Firma C. Zeiss eine diesbezügliche (mikroskopische) Methode ausgearbeitet, die es ermöglichte, über die Grösse und einige physikalische Eigenschaften von Teilchen sehr fein zerteilter Materie Aufschlüsse zu geben, die man mit den bisherigen Mitteln nicht erhalten konnte.

Es ergab sich bei der Untersuchung der Flüssigkeiten ein Unterschied zwischen grober und feiner Zerteilung und überdies die bemerkenswerte Tatsache, dass die grösseren Teilchen ruhig schweben, während die kleineren in äusserst lebhafter Bewegung sich befinden.

Die kleinsten, der Beobachtung zugänglichen Goldteilchen im Hydrosol des Goldes zeigen eine kombinierte Bewegung, zusammengesetzt aus einer Translationsbewegung, bei welcher das Teilchen in $^1/_6$ bis $^1/_8$ Sekunde den 100 bis 1000 fachen Betrag seines eigenen Durchmessers zurücklegt, und einer Oscillationsbewegung von erheblich kürzerer Periode, wobei die Möglichkeit des Vorhandenseins einer Oscillationsbewegung höherer Ordnung und kleinerer Amplitude wahrscheinlich ist.

Diese Bewegung bedingt ein fortwährendes Durchmischen der Flüssigkeit, und sie dauert Stunden, Wochen, Monate an und, wenn die Flüssigkeit haltbar ist, selbst Jahre lang.

Träge und langsam ist dagegen die der Brownschen analoge Bewegung der grösseren Goldteilchen, die den Übergang zum gewöhnlichen suspendierten Golde bilden.

Die Untersuchung von anderen kolloïdalen Lösungen hat gezeigt, dass auch in diesen die verschiedenartigsten Teilchengrössen enthalten sein können. So erwies sich eine verdünnte Gelatinelösung nach zwei Tagen als ganz durchsetzt mit Hydrogelteilchen in verschiedenen Grössen.

Auch andere Kolloïdallösungen erwiesen in vielen Fällen das Vorhandensein grösserer Gelteilchen, die das Licht polarisierten, neben Teilchen, die nicht polarisierten. Dies ist zu beachten bei der Beurteilung von Flüssigkeiten nach Tyndalls Versuch.

Den kleinen Teilchen von Karminlösungen, kolloïdalem Golde, löslicher Stärke, Leim u. s. w. war bisher durch direkte Beobachtung nicht beizukommen, es ist jedoch zu erwarten, dass man im Verein mit anderen Methoden auch über deren Grösse einige Auskunft wird erhalten können.

Weitere Mitteilungen über die Teilchen in kolloïdalen Goldlösungen macht R. Zsigmondy in den Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft (Bd. 5, Nr. 2 [1903]). Bei der Bestrahlung der Lösungen durch den Lichtkegel ergab sich bei Betrachtung mit freiem Auge, dass bei entsprechenden Verdünnungen stark getrübter Flüssigkeiten noch weniger als 10^{-8} mg Gold sich an der Spur des Lichtkegels nachweisen liessen, also geringere Mengen als mit Hilfe der Spektralanalyse nachweisbar sind. Unter dem Mikroskop erkennt man jedoch bei dieser Versuchsanordnung in diesen Fällen bei 100 facher Vergrösserung Tausende von blitzenden Goldteilchen, deren Grösse kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist.

Die Methode, nach welcher diese Bestimmungen ausgeführt sind, ist ausführlich von H. Siedentopf und R. Zsigmondy („Ann. d. Physik", Bd. 10, S. 1 [1903]) beschrieben und mathematisch-physikalisch begründet. Der Apparat beruht darauf, dass man einen seitlichen Lichtkegel von möglichster Intensität durch das Objekt streichen lässt und gleichzeitig denselben mit dem Mikroskop betrachtet.

Für solche Untersuchungen sind alle Objekte, feste oder flüssige, getrübte oder kolloïdale Medien, geeignet, vorausgesetzt, dass die mittleren Abstände der einzelnen darin suspendierten oder kolloïdal gelösten Teilchen nicht kleiner sind als etwa eine halbe Wellenlänge des Lichtes. Sind die Teilchen selbst kleiner als etwa eine halbe Wellenlänge, so erscheinen sie im Mikroskop als Beugungsscheibchen, vorausgesetzt, dass obige Bedingung betreffs der Abstände erfüllt ist.

Solche Teilchen werden als „ultramikroskopische" Teilchen bezeichnet. Die Wahrnehmung von Details oder Strukturen dieser Teilchen durch mikroskopische Beobachtung ist natürlich unmöglich.

Die voraussichtliche Grenze, die nach dieser Methode der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen zu erreichen sein wird, ist durch die ungefähre Grenze der Lichtempfindlichkeit des Auges bedingt. Sie ergibt sich approximativ entsprechend einem Kreise von etwa $^4/_{1\,000\,000}$ mm Radius.

Folgendes Beispiel sei angeführt: Ein Goldrubinglas enthalte in einem Kubikmillimeter Glas im ganzen 80 Millionstel Milligramm Gold; R. Zsigmondy und H. Siedentopf konnten sich durch Auszählung kleiner Raumelemente überzeugen, dass in einem Kubikmillimeter Rubinglas meist mehrere Milliarden Goldteilchen enthalten sind. Nimmt man einen Abstand von einem μ an, so sind in einem Kubikmillimeter 1000000000 Teilchen vereinigt, und ein Teilchen hat dann das Gewicht von

$$\frac{80}{1000000 \times 1000000000} \text{ Milligramm.}$$

Die kleinsten Goldteilchen, welche auf diese Weise, allerdings nur mit grösster Mühe, bei hellster Sonnenbeleuchtung sichtbar waren, hatten eine Masse von weniger als 10^{-15} mg, wohl die kleinsten Gewichtsmengen, die bisher direkt wahrgenommen werden konnten.

Zum Vergleich diene der Nachweis von $0{,}14 \times 10^{-6}$ mg Natrium (Kirchhoff und Bunsen) und 7×10^{-14} mg Wasserstoff (Emich) mittels Spektralanalyse, ferner von $2{,}2 \times 10^{-9}$ mg Mercaptan (Fischer und Penzoldt) und 10^{-11} mg Jodoform (Berthelot) durch den Geruchssinn. Aus der Gewichtsmenge der Goldteilchen lässt sich deren Lineardimension berechnen, wenn die Annahme gemacht wird, dass die Teilchen Würfelform besitzen und dass ihr spezifisches Gewicht gleich dem des massiven Goldes ist. Es ergaben sich hierbei als obere Grenzen der sichtbaren Teilchen in verschiedenen Rubingläsern Werte von 4 μμ bis 30 μμ (1 μ = 1 Milliontelmillimeter). Es wurden jedoch auch rote Goldrubingläser und kolloïdale Goldlösungen beobachtet, deren Teilchen viel kleiner als 4 μμ sein mussten, denn es zeigten sich in ihnen keine sichtbaren Goldteilchen, es war vielmehr in ihnen nur mehr eine schwache Andeutung einer Inhomogenität an der mehr oder minder deutlichen Spur des Lichtkegels zu erkennen. Auch waren farblose, optisch leere Goldrubingläser untersucht worden, die durchaus als homogene Lösungen des Metalles angesehen werden müssen.

Diesen letzterwähnten gefärbten oder farblosen Rubingläsern dürften die „aufgelösten“ Metallnebel entsprechen. Die eigentlichen Metallnebel mit sichtbaren Teilchen scheinen dagegen beträchtlich gröbere Zerteilungen zu enthalten, als die Mehrzahl der Rubingläser. Zwischen diesen beiden Extremen gibt es zweifellos alle Arten von Übergängen, gerade so wie bei den metallhaltigen Gläsern.

8. Die Bildung niederer Verbindungsstufen.

Chlorüre.

Wie bereits früher (siehe S. 33) auseinandergesetzt, besteht eine der Ursachen der Störungen der Elektrolyse geschmolzener Salze darin, dass sich niedere (oder höhere) Verbindungsstufen bilden. Diese können dann von der Kathode zur Anode (oder umgekehrt) gelangen und werden dort reduziert (oder oxydiert) und wirken so reststrombildend, d. h. die Stromausbeute vermindernd.

Diese Erklärung der Stromverluste bei der Elektrolyse geschmolzener Salze bietet in allen den Fällen keinerlei Schwierigkeit, in denen Elektrolyte zur Anwendung kommen, bei denen ein Übergang in eine niedere oder höhere Verbindungsstufe bekannt ist, nach dem sonstigen chemischen Verhalten der betreffenden Stoffe möglich, wahrscheinlich oder selbstverständlich ist. Es kann daher füglich von einer Zusammenstellung derartiger einfacher Fälle und Beispiele Abstand genommen werden.

Hingegen sind in der Literatur bei einer Reihe von Fällen Subhaloïde als bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze gebildet, zur Erklärung der dabei auftretenden Störungen angenommen worden, bei denen nach den sonstigen bekannten chemischen Eigenschaften solche kaum zu erwarten waren. Und diese Fälle bedürfen einer näheren Besprechung, die im folgenden durchgeführt werden soll. Viele dieser Verbindungen stehen mit unseren Anschauungen über die Valenz der Elemente geradezu so sehr im Widerspruch, dass es durchaus notwendig ist, zu untersuchen, wie weit deren Annahme nicht von der Hand gewiesen werden kann oder aber wie weit es sich etwa nur um unrichtig interpretierte Beobachtung der oben beschriebenen Metallnebelbildungen handelt. Denn in der Tat, wenn so fundamental wichtige und interessante Verbindungen sich in den Schmelzflüssen bei der Elektrolyse wirklich bilden, so hat die Forschung wohl in aller erster Linie die Aufgabe, dieselben festzustellen und zu beweisen. Aber man darf es nicht als ein Privilegium der Elektrolyse geschmolzener Salze betrachten, dass man hier mit einer sonst nicht üblichen Leichtigkeit von chemischen Verbindungen spricht, die unseren sonstigen chemischen Ansichten nicht konform sind. Teilweise entstammt die Annahme derselben noch aus Zeiten, in denen diese chemischen Anschauungen noch nicht vollendet waren.

H. Davy war wohl der Erste, der eine derartige Annahme machte (Elektrochemische Untersuchungen, „Ostwalds Klassiker", Nr. 45, S. 60). Er gibt an, dass, wenn man das von ihm isolierte

Kaliummetall in einer kleineren Menge von Sauerstoffgas, als erforderlich ist, um es ganz in Kali zu verwandeln, allmählich nur bis etwa 400° F. erhitzt, sich die Farbe desselben in Rotbraun verwandelt und man nach dem Erkalten alles Sauerstoffgas verschluckt findet. Es ist dann ein fester grauer Körper gebildet, der aus Kali und Kaliummetall, das nicht vollständig oxydiert ist, bestehen soll. Lässt man zu diesem Körper Wasser hinzutreten oder erhitzt man ihn an der Luft, so verwandelt er sich ganz in Kali. Auch gibt Davy an, man erhalte eine Verbindung von Kalium mit weniger Sauerstoff als nötig ist, um Kali zu bilden, wenn man Kaliummetall unter gehöriger Vorsicht mit Kali zusammenschmilzt. In diesem Falle verliert das Kalium schnell seinen Metallglanz und gibt eine rötlichbraune oder dunkelgraue „Verbindung", welche, der Luft ausgesetzt, sehr bald die ganze, ihr nötige Menge von Sauerstoff aufnimmt und sich dabei in Kali verwandelt. Davy berichtet ferner, dass diese „Verbindung" auch erhalten wird, wenn bei den elektrolytischen Versuchen zur Darstellung des Kaliums „die Elektrizität sehr kräftig und das Kali stark erhitzt ist".

Bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über Rubidium und Cäsium machten dann Bunsen und Kirchhoff („Pogg. Ann. der Physik", Bd. 113, S. 364 [1861]) die Bemerkung, diese Metalle verhielten sich bei der elektrolytischen Abscheidung wie das Kalium, indem bei diesem ebenfalls die Bildung eines Chlorürs zu beobachten sei, ohne dass jedoch irgend etwas Näheres über dieses „Chlorür" von diesen Forschern angegeben worden wäre. Die Stromverluste bei der Abscheidung des Rubidiums und Cäsiums führen Bunsen und Kirchhoff ebenfalls auf die Bildung von Subchloriden zurück. Bei der Abscheidung des Rubidiums bemerken sie hierüber folgendes: „Leitet man durch geschmolzenes Chlorrubidium einen Strom, der von einer Graphitstange als der positiven Elektrode zu einem Eisendraht als dem negativen Pol geht, so sieht man an dem letzteren das abgeschiedene Rubidium zur Oberfläche aufsteigen und mit rötlichem Lichte verbrennen. Umgibt man den Eisenpol mit einem Glasglöckchen, durch welches man während des Versuches trockenes sauerstofffreies Wasserstoffgas leitet, so hört zwar die Verbrennung auf, allein das Metall sammelt sich demungeachtet nicht in dem Glöckchen an, sondern verschwindet in dem Masse, als es entsteht, indem es das Chlorrubidium zu Subchlorür reduziert, welches sich im Chlorid auflöst. Dieses nimmt dadurch in der Nähe des Eisenpoles eine intensiv metallblaue Farbe an. Obgleich sich in der blauen, völlig durchsichtigen Masse weder mit

blossem Auge, noch unter dem Mikroskop die geringste Spur einer metallischen Substanz erkennen lässt, zersetzt dieselbe doch das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung einer farblosen Lösung, die stark alkalisch reagiert.“ Bei der Abscheidung des Cäsiums heisst es dann: „Behandelt man geschmolzenes Chlorcäsium im Kreise einer kräftigen Kohlenzinkbatterie, so zeigen sich ganz dieselben Erscheinungen, wie bei Chlorkalium und Chlorrubidium.“

Diese Angaben Bunsens wurden dann von H. Rose („Pogg. Ann. d. Physik“, Bd. 120, S. 1 [1863]) aufgegriffen, indem er darüber schreibt: „Es ist Bunsen gelungen, den Chlorverbindungen der alkalischen Metalle Chlor zu entziehen, namentlich dem Chlorkalium, dem Chlorrubidium und dem Chlorcäsium, und zwar durch Elektrolyse, und sie in niedrigere Chlorverbindungen von intensiv metallblauer Farbe zu verwandeln, die sich in den geschmolzenen Chlormetallen auflösen können. Man kann diese Chlorverbindungen sehr leicht auch ohne Hilfe der Elektrizität durch Zusammenschmelzen von Kalium mit Chlorkalium in einem Strome von Wasserstoffgas darstellen. Man erhält dann eine intensiv dunkelblaue Salzmasse, die sich in Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung in Chlormetall und Alkalihydrat zersetzt. Chlornatrium mit Natrium im Wasserstoffstrome zusammengeschmolzen, geben eine graublaue geschmolzene Masse. Man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass diese Subchlorüre halb so viel Chlor enthalten als die Chlormetalle.“ Wie hieraus ersichtlich, werden auch von Rose derartige Verbindungen wohl angenommen, aber in keiner Weise durch Analyse oder Isolierung derselben bewiesen.

Das Cäsiumsubchlorid wird auch von Setterberg in der in Bunsens Laboratorium von diesem ausgeführten Arbeit („Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 211, S. 100 [1882]) angenommen. Er beschreibt es als eine vom negativen Pol herabrinnende dunkelgefärbte Strömung, die sich in dem geschmolzenen Cäsiumchlorid verteilt und mit diesem nach dem Erkalten eine graugefärbte Masse bildet, welche mit Wasser Wasserstoff entwickelt. Bei der Elektrolyse des Cäsiumcyanids erhielt Setterberg diese Erscheinung nicht, woraus er den Schluss zieht, dass sich wohl ein Cäsiumsubchlorid, nicht aber ein Subcyanid bildet. Auch diese Angaben sind wohl nicht mehr wie rein qualitative und würden heute nicht mehr als Beweis für die der Existenz einer neuen Verbindung angenommen werden. Nichtsdestoweniger finden wir diese Annahme in der nachfolgenden Zeit bis jetzt immer wieder und vielfach sogar als Tatsache (!) hingestellt, und zwar sowohl

in der Patentliteratur, als auch in der wissenschaftlich-technischen Literatur. So wird die Bildung der Subhaloïde beispielsweise in dem Patent von Grabau (D. R.-P. Nr. 56230 vom 18. März 1891) angenommen.

Borchers („Elektrochemie", 2. Aufl., S. 60) vertritt hingegen den Standpunkt, dass die Annahme der Bildung der Alkalisubhaloïde, obwohl dieselbe nicht bewiesen sei, wesentlich zur Erklärung der Stromverluste seien, indem er schreibt: „Es wird vielfach angenommen, dass sich Natrium mit Natriumchlorid zu einem Chlorür vereinigt und dass die Bildung dieses Chlorürs mit der Temperatur des Kochsalzes zunehme. Bewiesen ist diese Behauptung nicht mit Sicherheit; wahrscheinlich ist sie jedoch, denn je höher die Temperatur des Elektrolyten, desto schlechter die Ausbeute an Natrium. Wenn sich Chlorür bildet, so ist natürlich auch die Möglichkeit vorhanden, dass es an der Anode zum grössten Teil wieder in Chlorid verwandelt wird. Ein entsprechend grosser Teil der Stromarbeit wäre somit vergebens gewesen."

Durch die Anschauungen, welche R. Lorenz über die Löslichkeit von Metallen in ihren Salzschmelzen und über die Bildung der Metallnebel entwickelt hat (siehe die vorigen Abschnitte), sowie durch die Untersuchungen über den Einfluss dieser Phänomene auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze bedarf man nun nicht mehr unbedingt der Annahme von Subhaloïden als der einzig möglichen Erklärung der Stromverluste.

In neuester Zeit fand nun auch L. Stockem („Metallurgie", Bd. 1, S. 20 [1904]; „Zeitschr. f. angew. Chemie", Jahrg. 17, S. 431 [1904]) bei Versuchen über das Verhalten des Natriums in geschmolzenem Natriumchlorid, dass eine Bildung von Chlorür nicht stattfindet. Er schmolz das Metall in einer Wasserstoffatmosphäre in einem Nickeltiegel zusammen und fand, dass hierbei viel weniger, kaum der zehnte Teil Natrium gelöst wird als zu einer Subchloridbildung erforderlich wäre. Unter erhöhtem Druck nimmt Natriumchlorid etwas mehr Natrium auf, als bei Atmosphärendruck, behält es aber beim Abkühlen nicht in Lösung. Die Schmelze enthielt auch hierbei nicht soviel Metall als zur Bildung von Chlorür erforderlich gewesen wäre. Für die Unwahrscheinlichkeit der Bildung von Subchlorid spricht nach Stockem auch der Umstand, dass die natriumhaltigen Kristalle regulär sind, wie reines Chlornatrium, während Calcium- und Strontiumchlorür (siehe unten) andere Kristallformen aufweisen als die Chloride.

Hiernach scheint also offenbar bei Natrium und Natriumchlorid lediglich **Metallnebelbildung** ohne Chlorürbildung vorzuliegen.

Anders scheinen die Verhältnisse beim Lithium zu liegen. Dieselben sind von Guntz genauer untersucht worden. Guntz beobachtete zuerst („Chem. Centralblatt“ 1903, Bd. 1, S. 138; „Compt. rend.“ Bd. 117, S. 732 [1903]), dass bei der Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumchlorid sich ein Subchlorid bildet. Dasselbe sammelt sich um den negativen Pol, ist ein schlechter Leiter und verringert die Stromintensität. Wenn es in die Schmelze diffundiert, gelangt es an den positiven Pol und vereinigt sich dort, unter Feuererscheinung, mit dem abgeschiedenen Chlorgase, wobei Lithiumchlorid gebildet wird. Unterhalb 500° reagiert Lithiummetall, unter Bildung eines Subchlorids, nicht mehr mit der Schmelze. In einer weiteren Mitteilung („Chem. Centralblatt“ 1896, Bd. 1, S. 236) teilt Guntz mit, dass Lithiumchlorür, unter Bildung von Chlorid und Alkali und unter Wasserstoffentwickelung nach der Gleichung:

$$Li_2Cl + H_2O = LiCl + LiOH + H$$

Wasser zersetzt. Mit Hilfe dieser Reaktion lässt sich diese Verbindung durch titrimetrische Bestimmung des $LiCl$ und $LiOH$ mit Silbernitrat analysieren. Guntz fand, dass Lithiumchlorür stickstoffhaltig ist, indem es ebenso wie das freie metallische Lithium lebhaft Stickstoff absorbiert. Beim längeren Liegen von Lithium an feuchter Luft bildet sich eine rotbraune Stickstoffverbindung Li_3N, welche beim Reiben unter Funkenbildung verbrennt. Ferner teilt Guntz mit („Chem. Centralblatt“ 1898, Bd. 1, S. 600; „Zeitschr. f. angew. Chemie“ 1898, S. 158), dass sich auch in einer Schmelze, welche aus einem Gemisch von $2 \cdot KCl$ mit $1 \cdot LiCl$ besteht, Lithiumchlorür bildet. Aber bei 500° ist diese Bildung nur eine sehr geringe, während sie bei höheren Temperaturen beträchtlicher wird. Eine Beziehung zwischen dem Lithiumchlorür und dem Lithiumkarbid wurde ebenfalls von Guntz („Chem. Centralblatt“ 1898, Bd. 2, S. 328; „Compt. rend.“, Bd. 126, S. 1866 [1898]) aufgefunden. Wird Lithiumkarbid mit geschmolzenem Lithiumchlorid oder mit einem Gemenge von $LiCl + KCl$ erhitzt, so zersetzt es sich unter Bildung von $LiCl$, Li_2Cl und Kohlenstoff. Bei hoher Temperatur wird Li_2Cl unter Bildung von $LiCl$ und Li zersetzt. Lithium greift dann Kohlenstoff unter Bildung von Karbid an, so dass bei hoher Temperatur sich ein Gleichgewicht einstellt. Diese umkehrbare Reaktion erklärt nach Guntz auch, warum bei der Elektrolyse von Lithiumchlorid keine Kohlenkathoden angewendet werden dürfen.

Bei den Erdalkalimetallen scheint die Chlorürbildung zu wohldefinierten Körpern zu führen. Borchers („Zeitschr. f. angew. Chemie“ 1893, S. 486) erwähnte zuerst, dass ein Teil des bei der

Elektrolyse abgeschiedenen Metalles bei höheren Temperaturen nach dem Abtropfen von der Kathode von den Haloïdsalzen unter Bildung von Oxydulsalzen gelöst würde. Die Bildung des Calciumchlorürs ist dann weiter in der Arbeit von Borchers und Stockem („Zeitschrift f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 757 [1902]) erwähnt. Bei den Versuchen, das elektrolytisch abgeschiedene Rohcalcium, welches noch, je nach der Pressung, der es in der Schmelze ausgesetzt war, 10 % und mehr Calciumchlorid eingeschlossen enthält, zusammenzuschmelzen, wurde nach dem Erkalten der Schmelze, unter Luftabschluss, eine kristallinische rote Salzschicht gefunden, die sich auf das Calcium gelagert hatte. Die Untersuchung dieser kleinen Kristalle war möglich. Nach Klockmann sind die Kristalle vollkommen durchsichtig mit einer von Pleochroismus herrührenden Färbung von lichtem Rot bis Violettrot. Die Kristallform scheint monoklin oder triklin zu sein. Während der mikroskopischen Untersuchung entwickelten die Kristalle durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit Wasserstoff, wobei sie zu Calciumchlorid und Calciumhydroxyd zerfielen. Analysen reinerer Kristalle ergaben Chlorgehalte, welche auf die Formel $Ca_2 Cl_2$ schliessen lassen.

Auch das Strontium bildet nach Borchers und Stockem („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 759 [1903]) ein Chlorür.

Auch nach Ruff und Plato („Ber. d. Deutsch. chem. Ges.", Bd. 35, S. 3612 [1902]) soll sich bei der Elektrolyse von Calciumchlorid ein Chlorür bilden. Unterwirft man eine, noch verhältnismässig zähflüssige Masse der Elektrolyse, so findet man nach dem Erkalten der Schmelze und dem Zerschlagen des wiedererstarrten Salzes ein rötliches bis weisses Kristallpulver, das sich von der beigemengten Schmelze kaum trennen liess und, mit Wasser befeuchtet, lebhaft Wasserstoff entwickelte.

Seine Priorität der Beobachtung der Bildung und Darstellung des Calciumchlorürs wahrt Borchers, Ruff und Plato gegenüber in einer weiteren Notiz („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 938 [1902]).

Ferner wurde das Verhalten von Calcium zu geschmolzenem Calciumchlorid von Stockem ausführlicher beschrieben („Zeitschr. f. angew. Chemie", Jahrg. 17, S. 341 [1904]). Calcium löst sich oberhalb seines Schmelzpunktes rasch in geschmolzenem Calciumchlorid, unter Bildung von Chlorür. Die Kristalle des letzteren sind vollkommen homogen durchsichtig und pleochroitisch. Mit Wasser entwickelt das Chlorür Wasserstoff. Die Analysenresultate stimmen mit den für das Chlorür berechneten Zahlen überein.

Auch bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bariumchlorids scheint sich ein Chlorür zu bilden. Guntz („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 9, S. 540 [1903]; „Compt. rend.", Bd. 136, S. 749 [1903]) erhielt durch Erwärmen von Natrium mit Bariumchlorid über 800° eine Reaktion des Natriums mit dem Chlorid unter Bildung eines Salzes von der Zusammensetzung $BaCl \cdot NaCl$. Ebenso erhielt er die Verbindungen: $BaF \cdot NaF$, ferner $BaBr \cdot NaBr$ und $BaJ \cdot NaJ$. Diese Salze geben bei der Behandlung mit Quecksilber Bariumamalgam (siehe auch Guntz, „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 9, S. 684 [1903]).

F. Haber und St. Tolloczko („Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 41, S. 407 [1904]) elektrolysierten reines, vorher geschmolzenes Bariumchlorid bei 550 bis 600° in festem Zustande in einem Nickeltiegel als Anode und mit einer Kathode von Kohle. Hierbei bildeten sich an der Kathode graue, verästelte Massen, welche gegen die Anode zu gewachsen waren; dieselben wurden chemisch nicht weiter untersucht. Gleichzeitig massen sie die bei dieser Elektrolyse auftretenden elektromotorischen Gegenkräfte. Sie fanden hierbei eine sehr hoch liegende Polarisation, welche sich nicht genau durch die Methode der Polarisationsentladung (siehe Teil III) bestimmen liess, und eine zweite, etwas kleinere elektromotorische Kraft, die bei der Entladung so lange konstant bleibt, dass ein Zweifel an deren Existenz ausgeschlossen ist. Unter der Annahme, dass die Thomsonsche Regel hierfür genügend genau sei, ergibt sich, dass die letztere elektromotorische Kraft von der Anwesenheit von Bariumchlorür herrührt.

In diesem Zusammenhang seien noch Beobachtungen notiert, welche von Hampe und W. Diehl herrühren. In einer Arbeit über „Eine niedrigere Fluorverbindung des Aluminiums" berichtet Hampe („Chem. Centralbl." 1889, Bd. 1, S. 181; „Chem.-Zeitung", Bd. 13, S. 1 [1889]) über einen Versuch, bei welchem er Kryolith mit Aluminium längere Zeit in einem Tiegel aus Retortenkohle bei Luftabschluss zusammenschmolz. Hierbei entstand seiner Meinung nach eine Fluorverbindung des Aluminiums von geringerem Fluorgehalte als der Formel AlF_3 entspricht. Aus der Gewichtsabnahme, welche das metallische Aluminium dabei erleidet, schloss Hampe auf den bestimmten chemischen Vorgang:

$$6\,NaF \cdot Al_2F_3 + Al = 3(2 \cdot NaF \cdot AlF_3).$$

Das Doppelsalz sollte sich neben unzersetztem Kryolith in der Schmelze finden, allein es gelang Hampe nicht, dasselbe zu isolieren. W. Diehl („Chem. Centralbl." 1889, Bd. 1, S. 275; „Chem.-Zeitung", Bd. 13, S. 162 [1889]) will die von Hampe beobachtete Erscheinung, dass bei Luftabschluss geschmolzener Kryolith Aluminium

aufnimmt, nicht durch die Bildung einer niederen Aluminiumverbindung erklären, sondern zieht hierzu die Beobachtung von Beketoff heran, wonach Aluminium das Fluornatrium unter Entwickelung von Natriumdampf und Bildung von Fluoraluminium zersetzt. Erhitzt man Kryolith mit Aluminium vor dem Lötrohr auf Kohle, so reagiert das Metall mit der Schmelze, während Natriumdämpfe durchbrechen und mit gelber Flamme verbrennen. W. Diehl meint ferner, dass es auch möglich wäre, dass bei hoher Temperatur Sauerstoff durch die Wände des Gefässes gedrungen sei und einen Teil des Aluminiums zu Tonerde oxydiert habe, welche in geschmolzenem Kryolith leicht löslich ist. W. Hampe („Chem. Centralblatt“ 1889, Bd. 1, S. 275; „Chem.-Zeitung“, Bd. 13, S. 162 [1889]) weist aber anscheinend mit Recht viele der Einwürfe W. Diehls zurück und rechtfertigt die von ihm gemachten Beobachtungen. Die beim Schmelzen von Kryolith mit Aluminium beobachtete gelbliche Lichtentwickelung rührt nach W. Hampe nicht von frei gemachtem Natrium her, weil sie auch beobachtet wird, wenn Kryolith für sich allein geschmolzen wird, gleichgültig, ob dabei der Tiegel aus Retortenkohle oder aus Eisen besteht. Gasblasen steigen beim Erhitzen von Kryolith mit Aluminium nicht auf, während doch eine reichliche Entwickelung von Natriumdampf stattfinden müsste, wenn wirklich Natrium durch Aluminium aus Fluornatrium freigemacht würde. Übrigens bemerkt Hampe, dass die von ihm benutzten Temperaturen Kupferschmelzhitze nicht überstiegen und dass ferner Sauerstoff durch die 3 mm dicken Tiegelwandungen nicht gedrungen sein könne, auch hätte die Bildung von Al_2O_3 der Beobachtung nicht entgangen sein können, da die Analysen, die ohne Berücksichtigung von Sauerstoff berechnet wurden, als Summe der Bestandteile 99,76 % ergaben. Bei der Bildung von Al_2O_3 hätte sich in diesem Falle 102,65 % herausstellen müssen.

9. Über das latente photographische Bild und über durch Kathodenstrahlen gefärbte Salze.

Die Erscheinung der Metallnebel beim Zusammenbringen von Metallen mit geschmolzenen Salzen (siehe S. 40) könnte unter Umständen bei der Erklärung des latenten photographischen Bildes und der Färbungen, welche manche Salze durch Kathodenstrahlen erleiden, mit herangezogen werden. Um derartige Überlegungen zu erleichtern, sei hier einiges wenige aus der Literatur über diese beiden Gegenstände zusammengestellt, ohne in dem einen oder anderen Sinne irgendwie eine Entscheidung zu treffen.

Latentes photographisches Bild.

Für die Erklärung des latenten photographischen Bildes kämen die Metallnebel in folgender Weise in Betracht (R. Lorenz, „Zeitschrift f. Elektrochemie", Bd. 7, S. 277 [1900]). Viele Metallhalogenide, besonders Jodide, zersetzen sich unter Lichtwirkung anscheinend nach folgender Gleichung:

$$n \cdot MJ_2 = \underbrace{(n-1)MJ_2 + M}_{\text{Metalllösung}} + J_2.$$

Also auch ohne Einwirkung des Luftsauerstoffes entweichen Spuren von Halogen. Es entsteht die Frage, in welcher Form das Metall zurückbleibt. Nach den Untersuchungen an Rubingläsern, kolloïdalen Goldlösungen (siehe S. 48) und Metallnebeln können durchsichtige, gefärbte Schmelzen Metalle im regulinischen Zustand enthalten („Metalllösungen"). Man könnte also annehmen, dass nach der Belichtung einer Bromsilberplatte eine feste „Lösung" von Silber in Bromsilber zurückbleibt, welche die Veranlassung zur Bildung der ersten Silberkeime liefert.

In der Tat verdankt man R. Abegg („Wied. Ann. d. Physik", Bd. 62, S. 425 [1897]; „Archiv f. wissenschaftliche Photographie", Bd. 1, S. 15) bereits die Anschauung, dass metallisches Silber in den Platten angenommen werden dürfe. In vielen Lehrbüchern der Photographie findet man die Ansicht ausgesprochen, dass das durch das Licht direkt entstehende Reduktionsprodukt des Halogensilbers das Silbersubhaloïd sei, während die Annahme, dass die Substanz des latenten Bildes metallisches Silber sein könne, als ungenügend bezeichnet wird. Abegg zeigte hingegen, dass gerade die letztere Annahme vor der ersteren den Vorzug verdient. Er weist zunächst darauf hin, dass, mit Ausnahme des Subfluorids, die Subhaloïde des Silbers Verbindungen sind, deren Existenz nicht genügend nachgewiesen, vielmehr verhalten sie sich derart, dass sie als Gemische von Haloïd und Silbermetall angesehen werden dürfen. Abegg zeigte durch Versuche, dass durch Baden exponierter Platten in verdünnter Salpetersäure der entwickelbare Lichteindruck fast völlig verschwindet und sieht hierin einen Beweis für die „Silberkeimtheorie". Für diese Theorie lassen sich nach Abegg aus der Literatur eine Reihe anderer Beobachtungen anführen. So beobachtete Eder im Jahre 1880, dass eine unbelichtete Platte im Entwicklerbade sich an denjenigen Stellen entwickelt, wo sie mit reinem Silberdraht in Berührung gebracht wird, ferner geht die Kräftigung des Bildes an denjenigen Stellen vor sich, an welchen sich grössere Mengen von Silberkeimen vorfinden. Nach den Ver-

suchen von Abegg wird ein mit unbelichteter Emulsion übergossenes Negativ durch Entwickelung gekräftigt. Nach Guébhardt rührt die Empfindlichkeit von Rapidplatten daher, dass dieselben bereits vor der Belichtung mit einem schwachen Schleier von Silberkeimen überzogen sind. Die Entwickelbarkeit einer direkt nach der Exposition ausfixierten Platte lässt sich ebenfalls ungezwungen auf Grund der Silberkeimtheorie erklären und ferner ist die Entwickelbarkeit des latenten Bildes an das Vorhandensein von Silberkeimen gebunden. Aus allen diesen Tatsachen folgt nach Abegg, dass die Annahme der Bildung eines Silbersubhaloïds unwahrscheinlich ist, dagegen durch die Auffassung, dass durch das Licht Silberkeime erzeugt werden, alle Erfahrungen in einfachster Weise erklärt werden können.

Wie man aus dieser Untersuchung von R. Abegg ersieht, steht also der Annahme von metallischem Silber im latenten photographischen Bilde nicht nur nichts im Wege, im Gegenteil, sie wird durch vieles gestützt und wahrscheinlich gemacht. Befremdend blieb also nach Aufstellung dieser Ansicht Abeggs nur stehen, dass man bis dahin sich keine rechte Vorstellung davon bilden konnte, in welchem Zustande das metallische Silber vorhanden wäre. Dieser Zustand ist aber jetzt begreiflich, wenn man an die Bildung der Metallnebel denkt (siehe S. 40) und es ist derselbe, den man bei den Untersuchungen über kolloïdale Goldlösungen und Rubingläser mikroskopisch messend verfolgen konnte (siehe S. 47).

Die Nichtexistenz des Silbersubhaloïds ist durch eine Arbeit von K. Emszt („Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 28, S. 346 [1901]) sehr wahrscheinlich gemacht. Vogel („Phot. Mitt.", Bd. 36, S. 344) hatte eine Serie von Versuchen mitgeteilt, vermöge welcher es seiner Ansicht nach gelang, die Frage der Subhaloïde auf sehr einfache Weise zu lösen und sowohl das Silbersubchlorid, als auch -bromid, bezw. -jodid darzustellen. Vogel setzt voraus, dass, wenn Cupribromid mit Silbernitrat nach der Formel:

$$CuBr_2 + 2\,AgNO_3 = 2\,AgBr + Cu(NO_3)_2$$

Bromsilber ergibt, es dann wahrscheinlich sei, dass aus Cuprobromür und Silbernitrat nach der Formel:

$$Cu_2Br_2 + 4\,AgNO_3 = Ag_4Br_2 + 2\,Cu(NO_3)_2$$

Silbersubbromid entstehen, oder aber das Gemenge von Silber und Silberbromid ausfallen wird.

$$Cu_2Br_2 + 4\,AgNO_3 = 2\,Ag + 2\,AgBr + 2\,Cu(NO_3)_2.$$

Den entstandenen grauen Niederschlag untersuchte er nach dem Auswaschen und Trocknen und fand dessen Zusammensetzung

mit jener des Silbersubbromids identisch. Auf ähnliche Art stellte er auch das Silbersubchlorid und Silbersubjodid dar, deren prozentuelle Zusammensetzung er mit der Zusammensetzung von Ag_4Cl_2 und Ag_4J_2 übereinstimmend fand. Dass der so dargestellte Körper eine chemische Verbindung ist, beweist er, indem er denselben längere Zeit der Wirkung von Quecksilber aussetzt, welches aus ihm kein Silber auszog. Unter dem Mikroskop erscheint das Pulver vollkommen homogen, Salpetersäure löst Silber heraus und Chlor-, Brom-, bezw. Jodsilber bleibt zurück. Mit Natriumthiosulfat erhält man Silber als Rückstand, und Chlor-, Brom- und Jodsilber geht in Lösung. An der Luft ist es beständig, unter der Einwirkung des Lichtes erleidet seine Farbe nur eine geringfügige Veränderung. Auf Grund dieser Eigenschaften hält Vogel die dargestellte Substanz für das Subhaloïd des Silbers und nicht für ein Gemenge von feinzerteiltem Silber und Silberhaloïd. Emszt wiederholte diese Vorsuche und untersuchte die erhaltenen Substanzen analytisch. Die Resultate der Analyse stimmten völlig mit der Konstitution des Silbersubchlorids, Subbromids und Subjodids überein. Dies kann jedoch daher rühren, dass das Gemenge von feinverteiltem Silber und Silberchlorid, entsprechend seiner Bildungsgleichung analog mit der Verbindung zusammengesetzt ist.

$$Ag_4Cl_2 = 2\,Ag + 2\,AgCl.$$

Zur Klärung dieser Frage wurden Extraktionsversuche mit Salpetersäure gemacht. Es zeigte sich, dass die Salpetersäure aus 1 Mol. der Verbindung 2 Atome Silber herauslöste und 2 Mol. Silberchlorid zurücklässt. Guntz („Compt. rend.“, Bd. 112, S. 1212), der das Silbersubchlorid und Subjodid aus dem Silbersubfluorid darstellte, erwähnt nämlich, dass diese Verbindungen von Salpetersäure nicht zersetzt werden, dieselbe daraus kein Silber löst. Eder („Jahrbuch für Photographie“ 1900, S. 81) bewies durch Experimente, dass auf einer exponierten Platte, welche in Salpetersäure liegen gelassen, sodann in den Entwickler gebracht wird, das Bild hervortritt. Diese Resultate beweisen, dass das von Vogel dargestellte Produkt weder mit dem unter Einwirkung des Lichtes entstandenen Subchlorid noch mit dem Guntzschen Subchlorid identisch ist. Emszt stellte ferner fest, dass mit Ammoniak und mit Natriumthiosulfat die gleichen Resultate bei der Extraktion erhalten werden. Behufs Feststellung der Natur der Substanz als Gemenge versuchte Emszt einen Schlämmprozess anzuwenden. Hierdurch konnte die Zusammensetzung des Körpers geändert werden.

Waterhouse („Phot. Journ.", Bd. 24, S. 156 [1900]) untersuchte das Leitvermögen der „Silbersubhaloïde" und gelangte zu dem Ergebnis, dass dieselben Gemenge seien.

Einen ganz besonderen Standpunkt in der Frage des latenten photographischen Bildes nimmt Lüppo-Cramer („Phot. Corresp." 1901, S. 1 u. 21) ein, der allerdings die Heranziehung der Metallnebelphänomene zur Erklärung des latenten Bildes verschieben würde. Lüppo-Cramer bespricht zunächst die Silberkeimtheorie. Er stellt sich Lippmannsche Bromsilberemulsionen dar und erhält durch Reduktion ein Silber, das nach Lippmann die Korngrösse der Wellenlänge des Lichtes besitzt und das er als „kornloses" Silber bezeichnet. Die Emulsion, welche er erhält, ist dunkelbraun und in dünnen Schichten klar durchsichtig, sie würde also in der Tat den Metalllösungen (siehe „Kolloïdale Goldlösungen und Rubingläser") entsprechen. Diese Emulsion setzt er nun zu hochempfindlicher Bromsilbergelatine-Emulsion hinzu und unterwirft die mit diesem Gemenge begossenen Platten, sowohl im trockenen, als im feuchten Zustande, der Untersuchung. Es wurde jedesmal die Bromsilberemulsion ohne Zusatz und mit Silberemulsionszusatz vergleichsweise exponiert. Die eine der Platten mit dem Silberzusatz wurde dann nur fixiert, während die andere neben der Mutteremulsion entwickelt wurde. Er versuchte hierauf die Silberemulsion nach den dafür angegebenen Methoden (Zuführung von Brom) in Silbersubbromid überzuführen, um solcherart ähnliche Versuche über die Wirkung des Subbromids anstellen zu können. Alle diese Untersuchungen ergaben ihm nun folgendes Resultat:

1. Die Zuführung von Brom ist für die Entscheidung zwischen den beiden Theorieen bedeutungslos, da sowohl metallisches Silber, als Subbromid sich in normales Bromsilber überführen lassen.

2. Versuche mit Salpetersäure entscheiden ebenfalls nichts, da sowohl Metall, als Subbromid nach den bisherigen Anschauungen durch die Salpetersäure verändert werden. Im übrigen wird das latente Lichtbild durch Salpetersäure bei Kollodiumemulsionen zerstört, während es bei Kollodiumbadeplatten nicht zerstört wird. Das latente Bild scheint hiernach nicht überall als die gleiche Erscheinung betrachtet werden zu dürfen.

3. Die synthetischen Versuche (Zumischungen von Metallemulsionen und „Subbromid"-Emulsionen zu den Bromsilberemulsionen) ergeben wesentliche Unterschiede zwischen Gelatine- und Kollodiumplatten, indem sowohl Metall, wie „Subbromid" bei der Kollodiumemulsion Reduktion einleiten, bei der Gelatine-Emulsion dagegen nicht.

In einem weiteren Resumé kommt Lüppo-Cramer dann zu dem Schlusse, dass weder die Silberkeimtheorie, noch die Subhaloïdtheorie ausreichend seien, die Erscheinungen des latenten Bildes zu erklären. Es führen ihn dann seine weiteren Untersuchungen zu der Ansicht, dass bromabsorbierende Körper das Bromsilber selbst so verändern können, dass die Lichtempfindlichkeit desselben steigt, während halogen- oder sauerstoffzuführende Körper dessen Empfindlichkeit verringern. Die bisher bei der Theorie des latenten Bildes ganz unbeachtet gebliebene Tatsache, dass das ausgefällte Bromsilber auch im Dunkeln durch Entwickler mit Leichtigkeit reduziert wird, beweist, dass die Annahme jedes Reduktionsvorganges beim Belichtungsprozess unnötig sei. Es liegt im latenten Bild nichts anderes als Bromsilber vor. Nach Lüppo-Cramer fehlt für eine chemische Veränderung des Bromsilbers bei der photographischen Belichtung jeder Beweis. Vielmehr scheint das emulsionierte Bromsilber selbst sich in einer labilen Form zu befinden, in der es auf mannigfache chemische Substanzen so reagiert, dass der Wirkung des Lichtes vor- oder entgegengearbeitet wird. Die wirkliche Reduktion tritt erst bei der Entwickelung ein. Er vergleicht diese Erscheinungen mit den molekularen Änderungen, welche Schwefel und Selen bei der Belichtung erleiden, und mit der Beobachtung von Arrhenius, dass die Silberhalogenide im Lichte elektrisch leitend werden.

In der vorstehend, kurz wiedergegebenen Untersuchung von Lüppo-Cramer sind ohne Zweifel sehr wichtige Aufschlüsse über den Belichtungsvorgang und somit auch über die Natur des latenten Lichtbildes enthalten, auch muss betont werden, dass die Veränderung einer Bromsilberemulsion in dem hier angegebenen Sinne, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus, nicht nur im Bereich der Möglichkeit liegt, sondern sich als etwas durchaus Wahrscheinliches ergibt, für das viele Analogieen vorhanden sind. Allein die Natur des eigentlichen Reduktionsvorganges (wenn auch vielleicht weniger im Sinne des latenten Bildes) ist hierdurch noch nicht geklärt. Nach den Untersuchungen von Luggin („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 23, S. 577) und von Luther (ebenda Bd. 30, S. 628) ergibt sich, dass unter der Einwirkung des Lichtes sich auf der Platte ein Gleichgewichtszustand herstellt, indem so lange Halogen abgespalten wird, bis es einen bestimmten Druck ausübt. R. Abegg und Cl. Immerwahr („Monatshefte f. Chemie", Bd. 22, S. 88) machen darauf aufmerksam, dass das Bindemittel dieses Gleichgewicht verschiebt, dadurch, dass es Halogen absorbiert, und hierdurch wird

eine stärkere Lichtwirkung ermöglicht. Anderseits erschwert es die Diffusion des abgespaltenen Halogens und bewirkt, dass die Lichtwirkung durch den lokal schnell anwachsenden Gegendruck gehemmt wird.

Hiernach bleibt also die Frage offen, was mit dem Bromsilber geschieht, wenn sich eine Abspaltung des Halogens vollzogen hat, und es wäre also doch zu überlegen, ob hierzu nicht die eingangs dieses Abschnittes erwähnte Gleichung unter Berücksichtigung der „festen Lösung" von Metall in der Masse herangezogen werden könnte?

Zu berücksichtigen in diesem Zusammenhange bleibt noch die ausgezeichnete neuere Arbeit von E. Baur: „Über das farbenempfindliche Chlorsilber" („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 45, S. 613 [1903]). Baur geht hier von der Ansicht aus, dass, wenn man eine kolloïdale Silberlösung mit einer zur gänzlichen Überführung in Chlorsilber unzureichenden Menge Chlorwasser versetzt, man so eine kolloïdale Lösung eines Gemisches von Chlorsilber und Halbchlorsilber (Ag_2Cl) erhalten könne. Diese Mischungen sind farbenempfindlich und wurden von Carey Lea „Photochloride" genannt. Carey Lea („Journ. of the American chem. Soc. [3], Bd. 33, S. 349) hatte gezeigt, dass man durch Reduktionsmittel aus Chlorsilber derartige Gemische erhalten kann. E. Baur versuchte auch die Frage zu entscheiden, ob die Photochloride homogene Mischungen von Chlorsilber und Silberchlorür sind, konnte aber durch Studium von Potentialen und Schmelzpunkten nur unsichere Resultate in dieser Hinsicht erhalten, die jedoch, seiner Meinung nach, dafür sprechen, dass eine homogene Mischungsreihe fester Lösungen vorliegt. Die übrigen Teile dieser Arbeit, welche der Theorie der Solarisation gewidmet sind, kommen hier weniger in Betracht.

Wenn man bedenkt, dass Kolloïde in so hohem Masse befähigt sind, andere Substanzen auf ihrer Oberfläche zu kondensieren, so kann man zweifelhaft werden, ob es wirklich nötig ist, in den Photochloriden Silberchlorür anzunehmen. Denkt man sich in einer kolloïdalen Silberlösung teilweise kolloïdales Chlorsilber gebildet, so wird dieses sofort die kolloïdalen Silberteilchen auf seiner Oberfläche kondensieren. Van Bemmelen hat an anderen kolloïdalen Systemen bekanntlich den fundamental wichtigen Satz gezeigt: dass es Verbindungen gibt, die nicht nach dem Äquivalentgesetz zusammengesetzt sind, hingegen auf Absorption oder Agglutination in unbestimmten Verhältnissen beruhen. Derartige Verbindungen zwischen kolloïdalem Silber und Chlorsilber könnten die Photochloride sein. Sie würden sich auf diese Weise

sowohl in wässeriger Lösung, wie im Schmelzflusse bilden können. Letzteres wäre analog mit dem auf pyrochemischem Wege im Schmelzflusse gebildeten Zinkstaub von R. Lorenz und H. S. Schultze (siehe Teil I, Bildung von Zinkstaub im Schmelzflusse), welcher dadurch entsteht, dass sich die Zinknebel auf dem in der Schmelze vorhandenen kolloïdalen Zinkhydroxyd kondensieren.

Durch Kathodenstrahlen gefärbte Salze.

In ganz ähnlicher Weise, wie für das latente photographische Bild, könnte die Erscheinung der Metallnebel bei der Erklärung der Färbungen herangezogen werden, welche durch Kathodenstrahlen in vielen Salzen hervorgerufen werden. Über die Natur der Veränderungen, die nach der Entdeckung von Goldstein („Wied. Ann. d. Physik", Bd. 54, S. 371 [1895]) Alkalihaloïde durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen erleiden, stehen sich die Ansichten des Entdeckers und die von E. Wiedemann und Schmidt („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 54, S. 618 [1895]) gegenüber. Der erstere erklärt die durch die Färbungen gekennzeichneten Änderungen der Salze als rein physikalischer Natur, während nach den Versuchen von Wiedemann und Schmidt eine chemische Zersetzung unter Bildung von Subhaloïden erfolgen soll. Diese Frage ist ferner in einer Untersuchung von R. Abegg („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 62, S. 425 [1897]) behandelt worden. Die Rohre, in welchen Abegg die Bestrahlung der Salze vornahm, unterscheiden sich nicht wesentlich von den zuletzt von Goldstein angewandten. Eine Überschlagsrechnung ergibt nach Abegg, dass die aus nur 1 mg *KCl* (etwa 0,01 % der bestrahlten Salzmenge) bei einer Bildung von Subchlorid frei werdende Menge Chlor in dem Raum von Rohr und Pumpenkugel (zu 1 Liter) gerechnet, einen Druck von nahezu 1 mm Quecksilber erzeugt, der bereits merkliche Änderungen in den Entladungserscheinungen hervorbringen würde. Die einer so geringen Menge veränderten Salzes entsprechende chemische Masse würde aber, in Wasser gelöst, bereits an der Grenze der Erkennbarkeit liegen. Nach Abegg sind jedoch die Erscheinungen, welche eintreten würden, wenn man annehmen würde, dass die in Freiheit gesetzte Menge Chlor von dem Quecksilber der Pumpe chemisch gebunden würde, so auffällige, dass ihr Ausbleiben eine Chlorentwickelung bei der Bestrahlung von *KCl* und *NaCl* unwahrscheinlich macht. Grössere Mengen des maximal gefärbten Salzes (10 g) erzeugen in einer Lösung einer gerade genügenden Menge Wassers keine nachweisbaren Spuren von Alkalität, auch wirkt das veränderte Salz

nicht auf Permanganat ein, ferner ist die Färbung des Salzes in Wasser, soweit nicht Lösung erfolgt ist, also einer gesättigten Lösung gegenüber völlig haltbar. Eine grössere Menge violetten Kaliumchlorids zeigte in gesättigter KCl-Lösung noch nach einer Woche deutliche Färbung bei Aufbewahrung in mässiger Dunkelheit. Ferner wurde durch einen dünnen Brei von, in gesättigter $NaCl$-Lösung befindlichem, braungefärbtem Natriumchlorid ein Strom von Chlorgas hindurch geleitet, ohne dass eine Entfärbung des Salzes eingetreten wäre. Auch bei mehrwöchentlichem Stehen der mit Chlor gesättigten Lösung trat keine Entfärbung ein. Nach diesen Erfahrungen ist nach Abegg die Bildung eines Subchlorids ausgeschlossen. Das Subchlorid bildet sich auch nicht bei Bestrahlung solcher Substanzen, deren Subchloride auf chemischem Wege unzweifelhaft feststehen und sicher existenzfähig sind (Kupferchlorid). Chlorsilber wird verändert. Die grünliche Fluoreszenz verschwindet mit der eintretenden tief blauschwarzen Färbung. Eine Rückkehr durch die Hitzewirkung bei intensiverer Bestrahlung tritt nicht ein. Die Färbung der Silberhaloïde erfolgt unter gleichzeitiger merklicher Verschlechterung des Vakuums, doch nicht so, dass eine messbare Entbindung von Halogen dabei stattfindet Nach Abegg scheint hiernach eine chemische Veränderung nicht wohl vorzuliegen.

Die Anschauung, dass es sich bei den durch Kathodenstrahlen gefärbten Salzen um eine feste Lösung von freiem Metall in dem Salze handelt, also genau diejenige Anschauung, welche durch die Erscheinung der Metallnebel bei geschmolzenen Salzen und durch die Untersuchung der kolloïdalen Goldlösungen und der Rubingläser gestützt werden würde, ist von F. Giesel („Ber. d. Deutsch. chem. Ges.“, Bd. 30, S. 156 [1897]) vertreten worden, indem sich dieser hierbei geradezu auf die gleichen Färbungen stützt, die man beim Zusammenschmelzen von Alkalisalzen mit Alkalimetallen erhält.

Allein durch eine neuere Untersuchung von E. Goldstein („Ber. d. Deutsch. chem. Ges.“, Bd. 36, S. 1976 [1903]) ist dies wiederum in Frage gestellt, indem auch eine Reihe von organischen Substanzen solche Färbungen annehmen, die gar kein Metall enthalten. Doch enthalten diese Substanzen alle Halogen. Goldstein kommt daher zu dem Schlusse, dass sowohl das Metall, als auch das Halogen als färbendes Prinzip auftreten könne und denkt sich die gefärbten Moleküle als allotropische Modifikationen in der nicht gefärbten Masse enthalten.

Eine Entscheidung ohne weitere Versuche dürfte wohl schwierig sein. Ein Subchlorid, das durch Chlor nicht rückverwandelt wird, ist wohl nicht annehmbar. Man müsste höchstens annehmen, dass

die Färbung sehr tief nach innen geht, während das Cl_2 nur auf der Oberfläche rückbildend wirkt. Die Lösung des Metalldampfes scheint aber nach Giesel und G. C. Schmidt („Physik. Zeitschr.", Bd. 3 [1902]) sehr schnell in dicke Salzschichten einzudringen, die daher ja auch ganz durchsichtig bleiben.

Nach einer Privatmitteilung von R. Abegg stellen vielleicht die Salze Phasen dar, in denen Metall relativ sehr löslich, Gase aber sehr unlöslich sind.

10. Die „Diffusion" der Metallnebel und die „Löslichkeit" der Metalle in den Sehmelzflüssen.

Wie bereits dargelegt, bilden sich beim Zusammenbringen sehr vieler geschmolzener Metalle mit vielen Salzschmelzen die sogen. Metallnebel. Bei höheren Temperaturen „lösen" sich diese Metallnebel in den Schmelzen auf, d. h. die Schmelzen nehmen dann dunkle, aber mit freiem Auge durchsichtige Färbungen an. Beim Abkühlen kondensiert sich der Metallnebel aus diesen Färbungen wiederum zurück. Inwiefern es sich bei dieser Erscheinung um eine wirkliche Löslichkeit der Metalle in den Schmelzen, um eine kolloïdale Löslichkeit, oder endlich um feine Suspensionen handelt, ist bei der Besprechung der durch Metalle gefärbten Gläser und der kolloïdalen Goldlösungen dargelegt worden (siehe dortselbst). Der Metallnebel, der sich bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus den geschmolzenen Salzen in gleicher Weise bildet, wie beim Zusammenbringen der geschmolzenen Metalle mit Schmelzflüssen, unterliegt, wie ebenfalls schon hervorgehoben (siehe S. 40) einem Vorgange, der einem regelrechten Diffusionsvorgange äusserst ähnlich sieht. Dass hierbei die thermischen Wirbelbewegungen, welche in den Salzschmelzen stattfinden, eine rein mechanische Beförderung desselben hervorrufen, wurde ebenfalls bereits erwähnt (siehe S. 33). Aus diesen Gründen lässt sich bislang nicht entscheiden, ob hier ein wirklicher Diffusionsvorgang, ein rein mechanischer Vorgang oder beides zugleich stattfindet. Für den Mechanismus der Stromverluste, welcher von dieser Erscheinung abhängt, ist dies jedoch zunächst völlig gleichgültig. Im Hinblick auf letzteren war es wünschenswert, den Verlauf dieses im folgenden der Kürze halber als „Diffusion" bezeichneten Fortschreitens der Metallnebel in den Schmelzflüssen, sowie die Quantitäten der Metalle kennen zu lernen, welche durch die bezeichnete „Löslichkeit" der Nebel in den Schmelzen der Beobachtung bei Stromausbeute-

bestimmungen verloren gehen. Selbstverständlich hatten diese Versuche nur dann eine praktische Bedeutung für die Erkennung des Mechanismus der Stromverluste, wenn sie unter ganz gleichen Bedingungen in Rücksicht auf Dimensionierung der Apparate, Temperatur u. s. w. durchgeführt wurden, wie solche bei den Parallelversuchen der Bestimmung der Stromausbeute bei der Elektrolyse zur Anwendung kamen. Diese Versuche wurden von R. Lorenz und A. Helfenstein (l. c.) durchgeführt. Es sollte hierbei auch darauf geachtet werden, die „Diffusion" von der „Löslichkeit" möglichst auseinanderzuhalten, um die Einflüsse nach Möglichkeit getrennt zu erkennen.

Die „Löslichkeits"-Bestimmung ist nur durchführbar, wenn man bei gegebener Temperatur Regulus und Schmelze voneinander trennt. Wenn sich nun diese Operation auch sehr wohl ausführen lässt, so steht der Genauigkeit der so erhaltenen Resultate die Tatsache hinderlich im Wege, dass während des Erhitzens von geschmolzenen Metallen in den Salzschmelzen Metalldämpfe durch die Schmelzen hindurch treten, sich an den kälteren Teilen der Röhren und Gefässe kondensieren, wobei sie auch von etwa vorhandener Luft teilweise oxydiert werden können.

Infolgedessen tritt beim Erhitzen von Metallen in ihren Schmelzen kein Gleichgewichtszustand ein, vielmehr nimmt das Gewicht des Regulus mit der Zeit fortwährend ab, da durch den Austritt der Metalle aus der Schmelze heraus fortwährend neue Anteile des Regulus aufgelöst werden. Es ist daher bisher nicht gelungen, Löslichkeitsverlust und Diffusionsverlust an einem Regulus vollständig gesondert zu bestimmen.

Bleichlorid. Die Untersuchungen wurden auf folgende Weise ausgeführt: In einem schwer schmelzbaren Reagenzglas wurde Chlorblei geschmolzen und auf bestimmte Temperatur gebracht. Hierauf führte man einen gewogenen Bleiregulus in das Bad ein und hielt die Temperatur während einer gewissen Zeit konstant. Dann liess man abkühlen und bestimmte den Gewichtsverlust des Bleiregulus. Der so gemessene Verlust setzt sich zusammen aus dem Anteil Metall, der nach der Abkühlung in der erstarrten Schmelze verbleibt, und dem Anteil Metall, der durch die Schmelze hindurch „diffundiert" ist.

Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Temperatur.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
580	40	0,0052 0,0064
700	40	0,0478 0,0492
956 (Siedep. des $PbCl_2$)	14	0,3212

Aus dieser Zusammenstellung ist leicht ersichtlich, dass der Bleiverlust mit zunehmender Temperatur steigt. Bei Siedetemperatur des Chlorbleies ist er ganz erheblich, da hier eine lebhaftere Bewegung des Bades hinzutritt und dadurch eine raschere Fortbewegung des Bleies in der Schmelze bewirkt wird.

Es war nun wesentlich, nachzuweisen, dass nicht nur eine „Lösung" des Bleies im Elektrolyten erfolgt, sondern auch Bleidampf aus diesem wegdiffundiert. Schon die grosse Steigerung des Bleiverlustes mit zunehmender Temperatur legte diese Ansicht nahe. Das Chlorblei zeigte sich an der Grenzschicht zwischen Bad und Luft viel schwärzer, auch waren hier regelmässig schwarze und rote Ringe nachzuweisen. Eine Untersuchung der schwarzen Chlorbleimassen ergab, dass sie Bleioxyd und Blei enthielten. Die roten Ringe sind ebenfalls als oxydisches Blei anzusehen. Hätte man es im allgemeinen stets nur mit einer „Auflösung" von Blei in der Schmelze zu tun, so müsste bei gleicher angewendeter Stoffmenge und gleicher Temperatur der Bleiverlust unabhängig von der Zeit sein, sofern nur der Versuch mindestens so lange dauert, dass die ganze Schmelze mit Blei „gesättigt" ist. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr sind die Verluste von der Zeit abhängig, wie folgende Tabelle zeigt.

Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Zeit.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Bleiverlust in Gramm
700	40	0,0485
700	180	0,1034

Einen weiteren Beweis, dass ein Verlust durch den Elektrolyten hindurch stattfindet, liefert das Verhalten des Bleiverlustes je nach der Höhe der Chlorbleischicht über dem Bleiregulus. Je niederer diese Schicht, um so grösser der Bleiverlust. Im Falle einer blossen „Auflösung" des Bleies bis zur „Sättigung" der Schmelze müsste umgekehrt der Verlust bei niederer Schicht kleiner als bei höherer Schicht sein.

Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Höhe der Chlorbleischicht über dem Regulus.

Höhe in Millimeter	Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Verlust in Gramm
30	40	650	0,0225
10	40	650	0,0523

Ferner zeigte sich, dass auch die Weite der Röhren, also die Grösse der Oberfläche gegen die Luft, von Bedeutung ist, und zwar nimmt der Verlust mit grösserer Oberfläche zu.

Nachdem in den vorstehenden Versuchen der Einfluss gezeigt worden ist, den die „Diffusion“ des Bleies in die Schmelze und durch die Schmelze hindurch ausübt — wäre es von Wichtigkeit, die „Löslichkeit“ des Bleies in der Schmelze wirklich zu bestimmen und nachzuweisen, ob dieselbe mit steigender Temperatur zunimmt. Eine Bestimmung der Sättigung ist jedoch, wie erwähnt, unmöglich. Ist aber Zeit und Menge der Schmelze so gewählt, dass eine „Diffusion“ nach aussen möglichst vermieden wird, so würden die so gewonnenen Resultate einigermassen Auskunft über die Änderung der „Löslichkeit“ des Bleies in der Schmelze geben. Aber bei diesen Bestimmungen ist noch auf den Umstand Rücksicht zu nehmen, dass sich beim Abkühlen der Metall-„Lösung“ grosse Massen von Metallnebeln wieder abscheiden, die sich vielfach ziemlich rasch bei weiterer Abkühlung auf den Metallregulus herabsenken, und von dem Regulus gleichsam wieder aufgenommen werden. Trennt man also Regulus und Schmelze nach dem Erstarren, so stellt das System einen anderen Zustand dar, als während der Schmelzung. Regulus und Schmelze müssen also bei der Versuchstemperatur getrennt werden. Um dies auszuführen, wurde ein schwer schmelzbares Reagenzglas am unteren Ende hakenartig umgebogen, wie die Fig. 16a zeigt. Es wurden damit zwei Versuche ausgeführt: 1. Das Reagenzglas wurde mit 40 g Chlorblei gefüllt, auf 750° erhitzt, ein gewogener Bleiregulus hineingeworfen und während 15 Minuten die Temperatur konstant gehalten. Hierauf liess man langsam abkühlen, klopfte das Chlorblei heraus und wog den Regulus zurück. 2. Das gleiche Reagenzglas wieder mit 40 g Chlorblei gefüllt, in gleicher Weise wie vorhin verfahren, aber nun, statt abkühlen zu lassen, bei 750° das Reagenzglas in der Richtung des Pfeiles gedreht (Stellung Fig. 16b), die Schmelze ausfliessen gelassen, so dass nur der Regulus mit einer kleinen Chlorbleischicht in dem Zipfel des Reagenzglases zurückblieb. Hierauf wurde auch dieser Regulus zurückgewogen. Folgendes sind die Resultate dieser Versuche:

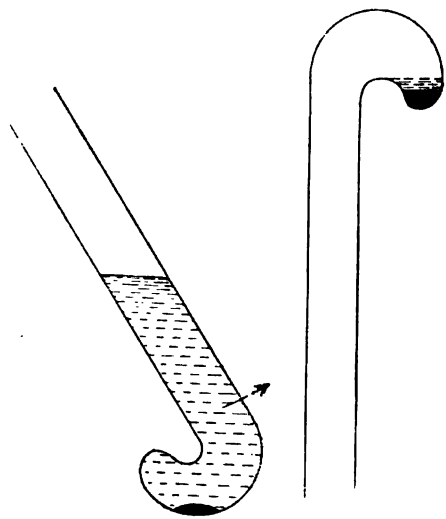


Fig. 16a. Fig. 16b.

	Temperatur	Zeit		Verlust
40 g Chlorblei	750°	15 Minuten	ohne Ausgiessen	0,0232 g
40 „ „	750°	15 „	mit „	0,0609 } 0,0621 „
40 „ „	750°	15 „	„ „	0,0632 }

Differenz 0,0389 g Blei.

Wenn man annehmen könnte, dass in beiden Fällen der Bleiverlust durch „Diffusion aus der Schmelze heraus“ der gleiche war, so würde diese Zahl ungefähr der Löslichkeit von Blei in 40 g Bleichlorid entsprechen, vorausgesetzt, dass die angewandte Substanz nicht schon vorher mit Blei beladen war. Dieselbe war aber bei 509° über metallischem Blei umgeschmolzen worden, die erhaltene Zahl stellt daher die Differenz der Löslichkeiten bei den beiden Temperaturgraden dar, sie zeigt, dass die Löslichkeit des Metalles in der Schmelze mit steigender Temperatur zunimmt.

Bleibromid. Die Schmelze ist über einem Regulus von Blei zwischen 500 bis 600° dunkel schwarzbraun mit einem Stich ins Rötliche; bei 700° wird sie jedoch rot durchscheinend. Es ist dies auf den „Lösungs“-Vorgang des Bleies zurückzuführen. An den obersten Schichten der Schmelze sammelt sich, ähnlich wie beim Bleichlorid, fein verteiltes Blei mit Bleioxyd an, auch die rötlichen Ringe kommen hier vor.

Die „Diffusionsversuche“ wurden in gleicher Weise durchgeführt wie beim Chlorblei.

1. Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Temperatur.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
500	30	0,0054
700	30	0,1052
921 (Siedepunkt)	30	0,8442

Der Bleiverlust nimmt hier ziemlich rasch zu mit der Temperatur.

2. Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Zeit.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
921	30	0,8442
921	60	1,4700

Auch hier ergibt sich eine der Zeit entsprechende Zunahme des Bleiverlustes.

3. Löslichkeit des Bleies in Bleibromid.

Stoffmenge	Temperatur	Zeit		Verlust
55 g $PbBr_2$	700	30 Minuten	mit Ausgiessen	0,1652 g
55 „ $PbBr_2$	700	30 „	ohne „	0,0605 „

55 g $PbBr_2$ lösen bei 700° . . . . . 0,1047 g Blei mehr als bei 480°.

Zinkchlorid. Die Versuche wurden in ganz gleicher Weise wie bei Chlor- und Bromblei angestellt. Das Chlorzink wurde dabei immer zunächst durch Elektrolyse entsalzsäuert (siehe Teil I, $ZnCl_2$).

1. Abhängigkeit des Zinkverlustes von der Temperatur.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
500	40	0,0233
600	40	0,0689
700	40	0,2185
732 (Siedepunkt)	12	0,2827

2. Abhängigkeit des Zinkverlustes von der Zeit.

Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Verlust in Gramm
40	700	0,2185
80	700	0,3794

3. Löslichkeit des Zinks in Chlorzink.

	Zeit	Temperatur		Verlust
30 g $ZnCl_2$	30 Minuten	700°	ohne Ausgiessen	0,1982 g
30 „ $ZnCl_2$	30 „	700°	mit „	0,2388 „
30 g $ZnCl_2$ lösen bei		700°		0,0406 g Zink

mehr als bei 290°.

Zu bemerken ist, dass diese Zahlen nur für wasser- und salzsäurefreies Chlorzink (siehe Teil I, $ZnCl_2$) gelten. Bei HCl-Gehalt ist der Zinkverlust infolge der Bildung von $ZnCl_2$ grösser.

Zinnchlorür. Die Versuche wurden in derselben Weise wie die bisher besprochenen durchgeführt.

1. Abhängigkeit des Zinnverlustes von der Temperatur.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
400	30	0,0027
600	30	0,0110
629 (Siedepunkt)	30	0,0219

2. Abhängigkeit des Zinnverlustes von der Zeit.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
600	30	0,0110
600	60	0,0203

3. Löslichkeit.

	Temperatur	Zeit		Verlust
30 g $SnCl_2$	629°	30 Minuten	mit Ausgiessen	0,0610 g
30 „ $SnCl_2$	629°	30 „	ohne „	0,0219 „
30 g $SnCl_2$ lösen bei	629°			0,0391 g Zinn

mehr als bei 400°.

Die „Diffusion“ des Zinnes verhält sich analog wie die des Bleies und Zinkes, nur ist sie in Übereinstimmung mit dem hohen Siedepunkt des Zinnes bedeutend geringer.

Kadmiumchlorid. Das Kadmiumchlorid bildet den extremsten Fall der bisher untersuchten Salze. Die Menge der vorhandenen Kadmiumnebel wird hier ungemein gross.

In einem Reagenzrohr aus schwer schmelzbarem Glas wurden 32 g $CdCl_2$ geschmolzen und auf 650° erhitzt; hierauf ein Kadmiumregulus von 4 g eingegeben. Der Kadmiumverlust nach einer Erwärmungsdauer von 30 Minuten betrug 2,197 g. Ein solcher „Diffusionsverlust" erklärt vollkommen, warum bei der Elektrolyse kein Regulus erhalten wird; denn zu diesem einfachen Verlust kommt bei der Elektrolyse noch derjenige hinzu, der durch die Wirkung des Chlors bedingt wird. Bei diesem Versuch konnte sehr gut die „Diffusion" der Kadmiumdämpfe aus dem Elektrolyten heraus nachgewiesen werden. An der Glaswandung über der Schmelze sammelten sich vollständige Kadmiumtröpfchen an, die mit blossem Auge wahrgenommen werden konnten.

11. Einfluss der Dampfspannung der Metalle auf die Metallnebel-Bildung und die Stromverluste.

Die Metallnebel-Bildung scheint in engstem Zusammenhang mit der Dampfspannung der Metalle zu stehen (R. Lorenz. „Zeitschrift f. anorg. Chemie", Bd. 22, S. 241 [1899]; Bd. 23, S. 97 [1900]). Je grösser die Dampfspannung der Metalle bei den Temperaturen der Nebelbildung ist, um so stärker tritt die Erscheinung der Nebelbildung zu Tage. Ausser der Dampfspannung kann aber auch noch der elektrolytische Lösungsdruck von Einfluss sein. Man könnte sich denken, dass die Metallteilchen durch die elektrostatischen Ladungen, die sie durch das Eintauchen in die Schmelzen erhalten, auseinandergetrieben werden. Hiermit im Zusammenhang kann stehen, dass auch die Weichheit einen Einfluss auf die Metallnebelbildung zu haben scheint, indem die starken Metallnebel vielfach bei den weicheren Metallen auftreten. Hingegen muss ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Erscheinung nichts mit einer der verschiedenen, bei Elektrolysen mit mehr oder minder hohen Stromdichten beobachteten „Zerstäubungserscheinungen" zu tun hat, und man daher auch nicht wohl von einem „Verblasen" sprechen kann, wie dies nach Bekanntwerden der Untersuchungen von R. Lorenz zuweilen geschehen ist, denn die Metallnebel bilden sich ja auch ohne Anwendung der Elektrolyse.

Am auffallendsten ist bis jetzt der Zusammenhang mit der Dampfspannung. Allerdings ist man über die Dampfspannung der Metalle, ausgenommen über diejenige des Quecksilbers, nur sehr unvollkommen unterrichtet, allein die vorhandenen Kenntnisse reichen aus, um den Zusammenhang erkennen zu lassen. Zunächst ist hervorzuheben, dass die Dampfspannungskurven aller Körper qualitativ immer einen ähnlichen Verlauf zeigen. Über ein längeres Temperaturintervall ist die Dampfspannung ausserordentlich klein, fast gleich Null, um dann in der Nähe des Siedepunktes ganz rapid aus dem unendlich kleinen zu endlichen Beträgen anzuwachsen. Die Dampfspannungs-

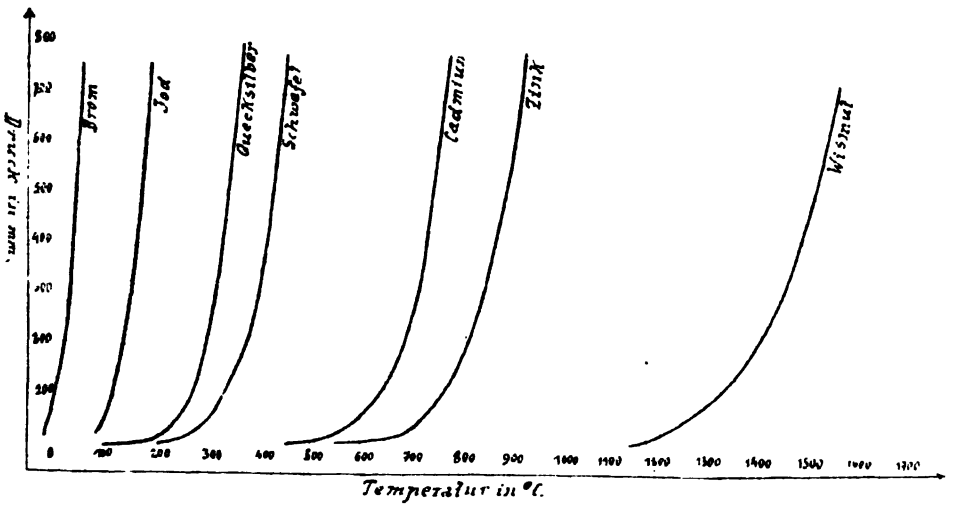


Fig. 17. Dampfspannungen verschiedener Elemente.

kurve stellt somit eine konvex, nach unten stark gekrümmte Kurve dar. Die Zahl der Versuche (siehe Nernst, „Theoretische Chemie"), ein allgemeines Gesetz ausfindig zu machen, welches die Dampfspannungskurve beschreibt, ist eine sehr grosse. Theoretisch ist das Problem bis zu einem gewissen Grade durch die Formel von Clausius gelöst:

$$l = T\frac{dp}{dT}(V - V_1).$$

In dieser Formel bedeutet: l die Verdampfungswärme, T die absolute Temperatur, p die Dampfspannung, V das spezifische Volum des gesättigten Dampfes, V_1 das spezifische Volum der Flüssigkeit. Einige Dampfspannungskurven von Elementen sind hier in Fig. 17 graphisch zusammengestellt.

Aus dem vorstehenden Tatsachenmaterial lässt sich mit für den vorliegenden Zweck genügender Annäherung der Satz aussprechen, dass bei Metallen im allgemeinen von 200 bis 300° unterhalb des Siedepunktes bei 1 Atmosphäre Druck ab, endliche und nicht unerhebliche Dampfspannungsbeträge auftreten. Nach der Tafel zu urteilen, wird das betreffende Temperaturintervall im allgemeinen grösser sein, wenn der Siedepunkt hoch liegt, und kleiner, wenn er niedrig liegt. Also, je höher der Siedepunkt eines Metalles liegt, desto grösser dürfen wir das Intervall der endlichen Dampfspannungen vor dem Siedepunkt ansetzen. Nun bewegt sich aber die Elektrolyse geschmolzener Salze in der Tat in sehr vielen Fällen in Temperaturlagen, welche oft nur wenige hundert Grade unterhalb des Siedepunktes der abgeschiedenen Metalle liegen, und es müssen daher die Dampfspannungsverhältnisse auf die Erscheinungen der Elektrolyse geschmolzener Salze und die Metallnebel-Bildung von Einfluss sein. Einige Beispiele werden dies erweisen.

Bleichlorid. Die Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids kann sich nur zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt dieses Salzes bewegen, also in dem Intervall von etwa 506° bis etwa 956°. In diesem Intervall wird das Blei geschmolzen abgeschieden, da der Schmelzpunkt dieses Metalles bei etwa 325° liegt. Der Siedepunkt des Bleies ist wohl nicht genau ermittelt, doch dürfte er bei etwa 1200° liegen. Hiernach bewegt sich die Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids im Mittel bei Temperaturen, die 300 bis 400° unter dem Siedepunkt des Bleies liegen und da bei einem so hoch siedenden Körper das Temperaturintervall, bei welchem die endlichen Dampfspannungen auftreten, wie aus der Kurventafel zu schliessen ist, eine grössere Ausdehnung haben wird, als bei niedriger siedenden, wo der Anstieg der Kurve viel plötzlicher erfolgt, so dürfte das Blei bei diesen Temperaturen doch schon endliche und wahrnehmbare Dampfspannungen besitzen. Immerhin werden die Dampfspannungen des Bleies bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids eher klein, wie gross sein, demgemäss wird auch der Stromverlust nicht allzugross sein. Dies trifft in der Tat zu (siehe S. 16).

Silberchlorid. Die Elektrolyse des geschmolzenen Silberchlorids bewegt sich zwischen den Temperaturen von etwa 450° ab und war bisher nur möglich, bis 1200° zu beobachten (siehe Teil I: „Silberchlorid"). Bei dieser Temperatur war der Siedepunkt des Silberchlorids noch nicht erreicht. Viktor Meyer und Biltz bestimmten jedoch die Dampfdichte des Silberchlorids bei 1735°. Der Siedepunkt wird also

zwischen diesen Grenzen liegen. Jedenfalls scheidet sich in diesem Temperaturintervall der Elektrolyse des geschmolzenen Silberchlorids bis 970° das Silber in festem Zustande aus, während es erst dann flüssig abgeschieden wird. Der Siedepunkt des Silbers liegt sehr hoch, daher wird man bei einer Elektrolyse des geschmolzenen Silberchlorids bei 600° noch ziemlich weit vom Siedepunkt des Silbers entfernt sein, und die Metallnebel-Bildung muss daher bei dieser Kombination verhältnismässig klein sein. Dies trifft auch tatsächlich zu und äussert sich darin, dass die Stromausbeuten bei der Elektrolyse des geschmolzenen Silberchlorids verhältnismässig ausgezeichnete sind (siehe hierüber in Teil III dieser Monographie).

Kadmiumchlorid. Gerade der umgekehrte Fall findet bei der Elektrolyse des Kadmiumchlorids statt. Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt bei etwa 565°, der Siedepunkt bei etwa 960°. Zwischen diesen Grenzen bewegt sich also der flüssige Zustand. Der Schmelzpunkt von Kadmium liegt bei etwa 320°, das Metall wird also jedenfalls bei der Elektrolyse im flüssigen und niemals im festen Zustande erscheinen. Nun liegt aber der Siedepunkt des Metalles bei etwa 775°, mithin kann hier geradezu der Fall vorkommen, dass innerhalb von geschmolzenem Kadmiumchlorid das Metall in siedendem Zustande abgeschieden wird, ja bei höheren Temperaturen als mehr oder minder vollkommenes Gas erscheinen kann. Selbst, wenn man nur wenig über dem Schmelzpunkt des Kadmiumchlorids arbeitet, z. B. bei 600°, so besitzt bei diesen Temperaturen das Metall bereits eine Dampfspannung von einigen hundert Millimeter Quecksilber. Demgemäss ist die Entwickelung der Metallnebel und ihre stete Ergänzung, wenn sie verbraucht werden, bei diesem elektrolytischen System eine derartig gewaltige, dass die Stromverluste in den meisten Fällen bis zu 100% betragen, und dass es überhaupt ganz besonderer Kunstgriffe bedarf, um aus geschmolzenem Kadmiumchlorid Kadmium durch Elektrolyse abzuscheiden.

12. Die Stromverluste an der Anode.

Faraday hat sein elektrolytisches Gesetz bei der Elektrolyse geschmolzener Salze auf die Vorgänge an der Anode nur in dem speziellen Falle angewendet, dass die Anoden aus den gleichen geschmolzenen Metallen bestehen, wie diejenigen, welche an der Kathode zur Abscheidung gelangten (siehe S. 4).

Eine Untersuchung über das Faradaysche Gesetz und die Stromausbeuteverhältnisse an der Anode bei der einfachen Elektrolyse

binärer Salze wurde erst im Jahre 1901 von R. Lorenz und G. Auerbach (G. Auerbach, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 28. S. 1 [1901]) ausgeführt. Die Untersuchungen wurden mit Bleichlorid ausgeführt und beziehen sich auf die zu erhaltende Chlorausbeute.

Das Prinzip, nach dem gearbeitet wurde, ist folgendes: Das Chlor wird in eine Jodkaliumlösung geleitet und das dabei frei gewordene Jod mit arseniger Säure titrimetrisch bestimmt. Als Elektrolysierapparat diente ein V-Rohr mit sehr langen Schenkeln, die beide mit doppelt durchbohrten Gummipfropfen verschlossen waren. An der Kathode ging durch die eine Öffnung des Pfropfens die Elektrode, durch die andere das Thermoelement. An der Anode diente die eine Bohrung für die Kohlenelektrode, die andere für die Ableitungsvorrichtung für das Chlor. Der Kathodenraum war geschlossen, weil das Chlor den Druck der Jodkaliumlösung zu überwinden hat. Dadurch, dass die Kathodenseite geschlossen ist, wird ein Gegendruck ausgeübt, der verhindert, dass die Schmelze im Kathodenschenkel zu sehr in die Höhe getrieben wird und dass eventuell die Anode nicht mehr in die Flüssigkeit eintaucht. Als Elektrode diente ein massiver Kohlestab. Dieser wurde an seinem oberen Ende zuerst mit Stanniol und dann mit einem blanken Kupferdraht umwickelt, dessen freies Ende dann in einer Klemmschraube befestigt wurde. Über den Draht kam nochmals eine Wickelung von Stanniol, und schliesslich wurde der ganze Teil der Elektrode, der über den Pfropfen hinausragte, mit Siegellack umgeben. Auf diese Weise konnte durch die Kohle hindurch keine Diffusion von Chlor in die Luft stattfinden. Zur Ableitung des Chlors wurde folgender einfache Apparat aus Glas hergestellt (Fig. 18).

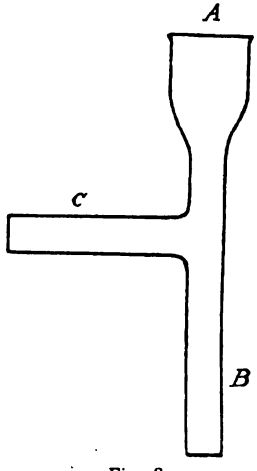


Fig. 18.

Mit *B* steckte der Apparat im Pfropfen, bei *C* wird mit einem Stückchen Schlauch das Chlorableitungsrohr befestigt, *A* wird mit einem einfach durchbohrten Gummipfropfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein zur Kapillare ausgezogenes Glasrohr ziemlich tief in den Anodenschenkel hineinragt. An diesem Rohr ist ein Schlauch mit Quetschhahn befestigt. Diese Einrichtung gestattet, das nach der Elektrolyse im Apparat verbleibende Halogen mit Luft herauszublasen.

Nachdem die Elektrode und die Chlorableitung im Pfropfen befestigt waren, wurde das Ganze noch gedichtet. Hierzu wurde,

nachdem Gips, der nachträglich noch mit einer Schellacklösung überstrichen wurde, sich nicht bewährt hatte, Siegellack verwendet. Um ein Schmelzen desselben zu verhüten und die Gummipfropfen vor der Hitze zu schützen, wurde um jeden Schenkel des V-Rohres unterhalb des Pfropfens eine kleine Kühlschlange aus dünnem Bleirohr gelegt. Die Einrichtung funktionierte so gut, dass beim Siedepunkt des Chlorbleies die gekühlten Teile des V-Rohres noch berührt werden

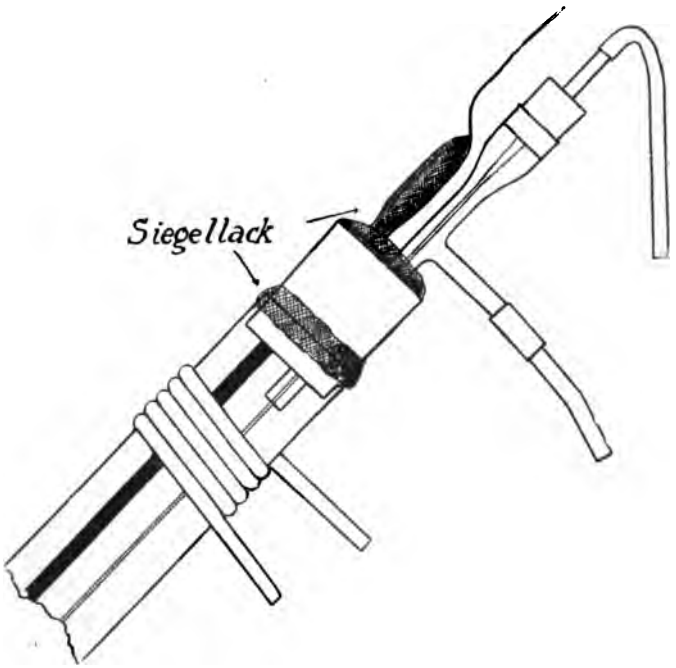


Fig. 19.

konnten, während der Siegellack noch vollständig fest war. Die ganze Einrichtung am Anodenschenkel ist in Fig. 19 veranschaulicht.

Bei den Versuchen wurden 540° als die niedrigste Temperatur angenommen und dann von 100 zu 100° bis zum Siedepunkt aufwärts gegangen. Jede Elektrolyse dauerte 40 Minuten. Es wurde zu gleicher Zeit die Bleiausbeute und die Chlorausbeute bestimmt und auch hier und da die Polarisation beobachtet. Die Zahlen für die Bleiausbeute und die Chlorausbeute sollten übereinstimmen, da ja die Ausbeuteverluste zum allergrössten Teil von einer Wiedervereinigung von Blei und Chlor herrühren. Betrachtet man folgende tabellarische Übersicht der Resultate bei den verschiedenen Temperaturen, so bemerkt man das überraschende Resultat, dass eine ziemlich bedeutende

Differenz zwischen den Zahlen für Blei und denjenigen für Chlor vorhanden ist, d. h. dass Chlorausbeute und Bleiausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem $PbCl_2$ nicht übereinstimmen.

Temperatur in Grad	Bleiausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Chlorausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Differenz in Prozent
540	92,1		77,6		
	91,3	91,8	79,8	77,6	14,2
	92,0		75,4		
600	87,3		73,9		
	82,9	83,4	74,0	73,6	9,8
	83,9		72,9		
700	79,6		61,1		
	73,4	76,0	61,8	60,7	15,3
	75,0		59,3		
800	52,4		38,3		
	59,9	55,1	42,4	39,8	15,3
	53,1		38,7		
900	20,0	20,0	5,0	5,0	15,0
956 (Siedep.)	—	—	—	—	—

Dies kann seinen Grund in folgenden Annahmen haben:

1. Es wäre möglich, dass durch das Ausblasen nicht alles Chlor aus dem Schenkel entfernt worden wäre. Über die Grösse eines eventuellen derartigen Fehlers kann man sich leicht durch Rechnung orientieren. Verwenden wir hierzu z. B. die Zahlen bei 700°, die 59,3 % Chlor entsprechen. Theoretisch sollten hier 0,6743 g Chlor ausgeschieden sein, was rund 213 ccm entspricht. Berechnet man hieraus die Anzahl der Kubikcentimeter für 15 %, so erhält man rund 32 ccm. Es ist nun nicht anzunehmen, dass so viel Chlor durch das Ausblasen nicht mitgenommen worden wäre, da ja der Inhalt des Schenkels nicht viel grösser ist wie 32 ccm.

2. Weiter muss man berücksichtigen, dass die Kohlenelektrode sich zuerst mit Chlor sättigen muss, bevor die richtige Ausbeute erhalten werden kann. In diesem Falle ist der Chlorverlust gegenüber dem erhaltenen Blei einer Absorption durch die Kohlenelektrode zuzuschreiben.

3. Schliesslich wäre auch noch die Löslichkeit des Chlors in der Schmelze zu berücksichtigen.

Von diesen Faktoren muss der Versuch notwendigerweise unabhängig werden, wenn man die Elektrolyse kontinuierlich gehen lässt und dann von Zeit zu Zeit die Ausbeute bestimmt. Auf diese Weise fällt das Ausblasen fort, alle Luft muss schliesslich vertrieben und die

Elektrode mit Chlor gesättigt sein. Die Bleiausbeute lässt sich allerdings nicht bestimmen, allein dieselbe ergibt sich bei allen Versuchen als so übereinstimmend, dass sie als genügend bekannt angenommen werden konnte. Der Apparat bleibt derselbe wie bei den vorigen Versuchen, nur kann im Chlorableitungsrohr der Gummipfropfen mit der Kapillare fortgelassen und durch einen massiven Stopfen ersetzt werden. Die Arbeitsweise war die folgende: Zuerst wurde 5 Minuten elektrolysiert, ohne dass Chlor aufgefangen wurde, damit schon ein grosser Teil verdrängt sei. Dann wurde eine halbe Minute lang der Strom unterbrochen und währenddem die erste Retorte und die erste Kupfercoulombmeterplatte eingeführt, sodann die Elektrolyse 15 Minuten lang gehen gelassen. Dann wurde 1 Minute unterbrochen, eine neue Coulombmeterplatte und eine neue Retorte eingesetzt, wieder 15 Minuten lang elektrolysiert, unterbrochen, gewechselt und so fort, bis sämtliche Platten und Retorten aufgebraucht waren. Sollte eine solche Reihe noch weiter fortgesetzt werden, so wurde einfach, bevor das Chlor aufgefangen wurde, die Elektrolyse so lange gehen gelassen, bis dieselbe Zeit verstrichen war, die zu den vorhergehenden Versuchen nötig war. Auf diese Weise wurde also unter denselben Bedingungen fortgefahren, bei denen bei den vorhergehenden Versuchen stehen geblieben worden war. Auch konnte auf solche Art der Einfluss der Zeit auf die Chlorausbeute bestimmt werden, und es ergab sich schliesslich, dass die Chlorausbeute in der Tat langsam mit der Zeit anwächst und sich mehr und mehr der Bleiausbeute nähert. Auf den folgenden Tabellen sind für die verschiedenen Temperaturen die jeweiligen Ausbeuten in ihrem Verhältnis zur Zeit angegeben.

540°.

Zeit in Minuten				Chlorausbeute in Prozent	Bleiausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse				
5	Beginn des Versuches		I	74,1	
20	Ende „	„			
21	Beginn „	„	II	85,7	
36	Ende „	„			
37	Beginn „	„	III	89,2	
52	Ende „	„			
53	Beginn „	„	IV	93,9	91,8
68	Ende „	„			
69	Beginn „	„	V	92,3	
84	Ende „	„			
85	Beginn „	„	VI	92,8	
100	Ende „	„			

600°.

Zeit in Minuten				Chlorausbeute in Prozent	Bleiausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse				
5	Beginn des Versuches		I	64,8	
20	Ende	„ „			
21	Beginn	„ „	II	83,9	
36	Ende	„ „			
37	Beginn	„ „	III	83,3	
52	Ende	„ „			
53	Beginn	„ „	IV	82,4	83,4
68	Ende	„ „			
69	Beginn	„ „	V	84,5	
84	Ende	„ „			

700°.

0	Beginn der Elektrolyse				
5	Beginn des Versuches		I	31,9	
20	Ende	„ „			
21	Beginn	„ „	II	54,9	
36	Ende	„ „			
37	Beginn	„ „	III	59,3	
52	Ende	„ „			
53	Beginn	„ „	IV	58,9	
68	Ende	„ „			
69	Beginn	„ „	V	64,2	
84	Ende	„ „			
85	Beginn	„ „	VI	68,8	
100	Ende	„ „			
101	Beginn	„ „	VII	69,8	
116	Ende	„ „			
117	Beginn	„ „	VIII	73,6	76,0
132	Ende	„ „			
133	Beginn	„ „	IX	72,0	
148	Ende	„ „			

Beim Siedepunkt des Chlorbleies wurde weder beim Blei, noch beim Chlor eine Ausbeute erhalten. Man sieht, dass die obenstehenden Resultate für die Chlorausbeute recht gut mit denen für das Blei gefundenen übereinstimmen.

Die Ausbeute an Chlor steigt hiernach erst allmählich bis zum richtigen (d. h. der Bleiausbeute gleichen) Wert an, und zwar ist der Überschuss des Chlorverlustes über den Bleiverlust zu Beginn der Chlorbleielektrolyse auf eine Absorptionserscheinung zurückzuführen. Hierfür spricht auch das Folgende. Bei den Beobachtungen

800°.

Zeit in Minuten				Chlorausbeute in Prozent	Bleiausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse				
5	Beginn des Versuches				
20	Ende „	„	I	21,9	
21	Beginn „	„			
36	Ende „	„	II	32,8	
37	Beginn „	„			
52	Ende „	„	III	39,2	
53	Beginn „	„			
68	Ende „	„	IV	60,0	
69	Beginn „	„			
84	Ende „	„	V	59,4	
85	Beginn „	„			55,1
100	Ende „	„	VI	58,3	

900°.

0	Beginn der Elektrolyse				
5	Beginn des Versuches				
20	Ende „	„	I	15,0	
21	Beginn „	„			
36	Ende „	„	II	16,3	20,0
37	Beginn „	„			
52	Ende „	„	III	14,8	

bei 540 und 600° kam dieselbe Anode zur Verwendung. Im zweiten Falle steigt aber die Ausbeute viel schneller zum richtigen Wert wie bei der ersten, es ist also jedenfalls von Einfluss, ob eine neue oder schon gebrauchte Anode zur Verwendung gelangt, d. h. ob die Anode vorher schon mit Chlor behandelt war oder nicht. Um nun zu beweisen, dass es die Absorption des Chlors durch die Anodenkohle ist, welche den Überschuss des Chlorverlustes über den Bleiverlust bedingt, ist allerdings noch ein besonderer Einwand zu beseitigen. Wenn die Anodenkohle sich erst völlig mit Chlor sättigen muss, bis die Chlorausbeute der Bleiausbeute gleich wird, so ist es an sich völlig erklärlich, dass die Chlorausbeute mit der Zeitdauer der Elektrolyse steigen muss, da ja diese Sättigungserscheinung bei der dichten Beschaffenheit der Kohle nur allmählich erfolgen wird. Hingegen ist zu bemerken, dass infolge der hier befolgten Versuchsanordnung die Quantität des Bleiregulus an der Kathode fortwährend vermehrt wird, je länger die Elektrolyse dauert. Es könnte also der Einwand gemacht werden, dass die verschiedenen Versuche in den aufeinanderfolgenden Zeiten deshalb nicht untereinander

vergleichbar sind, weil jeder folgende auch einer anderen Bleiquantität an der Kathode entspricht, welche vielleicht eine Vergrösserung des Diffusionsvorganges des metallischen Bleies durch die Schmelze zur Anode bewirkt. Um diesen Einwand zu beseitigen, wurde der Einfluss der vorhandenen Bleimenge studiert. In den geschmolzenen Elektrolyten wurde eine so grosse Menge vorher elektrolytisch abgeschiedenes Blei eingegeben, dass ihre Vermehrung durch weitere Elektrolyse nicht in Betracht kommt, und dann der Versuch bei 600° unter denselben Bedingungen wie früher ausgeführt. Die benutzte Anode war schon mehrere Male gebraucht worden, die Ausbeute sollte also schnell ansteigen. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wenn man die nachfolgende Tabelle betrachtet.

Bestimmung der Chlorausbeute mit Bleizusatz.

600°.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
5	Beginn des Versuches	I	51,6
20	Ende „ „		
21	Beginn „ „	II	76,5
36	Ende „ „		
37	Beginn „ „	III	80,0
52	Ende „ „		
53	Beginn „ „	IV	77,9
68	Ende „ „		

Die Differenz mit der früher erhaltenen Ausbeute rührt jedenfalls daher, dass bei diesem Versuch von Anfang an mehr Blei sich in Lösung befindet, also auch mehr Chlor zur Verbindung von Blei und Chlor zu Chlorblei verbraucht wird. Im übrigen ist aber der Bleizusatz ohne erheblichen Einfluss auf den Gang der Chlorausbeute mit der Zeit.

Nachdem auf solche Weise dargetan ist, dass das Ansteigen der Chlorausbeute mit der Zeit jedenfalls nicht davon beeinflusst wird, dass zufälligerweise bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen die kathodische Bleiquantität ansteigt, war zunächst zu untersuchen, wie die Ausbeute sich verhält, wenn man vorher den Apparat mit Chlor füllt, um hierdurch den Einwand zu beseitigen, dass die Verdrängung der in dem Apparate vorher vorhandenen Luft so langsam vor sich ginge, dass die Beobachtung des Steigens der Chlorausbeute mit der Zeit auf diesen Versuchsfehler zurückzuführen wäre. Zu diesem Zwecke wurde wieder die Kapillare in das Chlorableitungsrohr befestigt und mittels eines Gummischlauches mit dem Chlorentwickelungsapparat verbunden. Das Chlor wurde in einem

gewöhnlichen V-Rohr, das mit Chlorblei gefüllt war, elektrolytisch entwickelt. Das Einleiten wurde während einer Viertelstunde fortgesetzt, dann wurde ausserdem noch 5 Minuten lang elektrolysiert, ohne dass das Chlor aufgefangen wurde. Als Anode kam wieder ein neuer Kohlestab zur Verwendung. Jedenfalls war bei dieser Versuchsanordnung der weitaus grösste Teil der Luft aus dem Rohre verdrängt worden. In folgender Tabelle sind die Resultate angegeben.

Mit Chlor gefüllter Apparat.
600°.

Zeit in Minuten				Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse			
5	Beginn des Versuches	} I		77,4
20	Ende „ „			
21	Beginn „ „	} II		80,9
36	Ende „ „			
37	Beginn „ „	} III		83,8
52	Ende „ „			
53	Beginn „ „	} IV		82,1
68	Ende „ „			

Aus dem bisher Dargelegten ist zu entnehmen, dass für die Erklärung der Tatsache, dass die Chlorausbeute bei fortdauernder Elektrolyse mit der Zeit zunimmt, nur die einzige Annahme übrig bleibt, dass es sich hier um Absorptionserscheinungen handelt, welche durch allmähliche Sättigung nach und nach verschwinden. Man könnte hier zunächst die Annahme machen, dass der Elektrolyt, bezw. der anodische Schenkel sich mit Chlor sättigen muss, daher würde anfangs weniger Chlor entweichen, als in den späteren Stadien der Elektrolyse. Hiergegen sprechen jedoch eine Reihe von Gründen.

Nur die einzige Annahme bleibt nach alledem übrig, dass nämlich der Kohlenstift selbst das Absorptionsmittel des frei werdenden Chlors darstellt, und in der Tat sprechen alle Beobachtungen hierfür.

Erstens kann man beobachten, wie bei länger anhaltender Elektrolyse der Kohlenstift bis an seine obere Fassung hinauf völlig von Chlor durchtränkt wird, so dass, wenn diese Fassung in freier Luft sich befindet, hierdurch sogar Chlorverluste auftreten können, indem das Gas vom Kohlenstift nunmehr an die Luft diffundiert und sich durch seinen Geruch kundgibt. Entfernte man nach einem Versuche den Siegellacküberzug und die Drahtwickelung vom oberen Ende der Anode, so sah man deutlich, dass das Stanniol vom Chlor

angegriffen worden war, ja, es entwickelten sich sogar Dämpfe von $SnCl_4$. Das Chlor war also in der Kohle in die Höhe gestiegen.

Dass die Sättigung der Kohlenelektrode mit Chlor eine Rolle bei der Stromausbeute spielt, geht schon aus den bisherigen Versuchen hervor, in denen wiederholt erwähnt ist, dass man gleiche Stromausbeutekurven niemals durch Wiederholung des Versuches mit einer kurz vorher gebrauchten Anode erhalten kann, in solchem Falle ist vielmehr stets die anfängliche Stromausbeute grösser wie im ersten Versuche, weil die Kohle von vornherein bereits stärker mit Chlor beladen ist, als im ersten Falle.

Im folgenden ist nun über diesen Punkt noch eine besondere Versuchsserie durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde im Anschluss an den früheren Versuch bei 600°, welcher mit einer gebrauchten Elektrode durchgeführt war, ein analoger Versuch mit einer neuen Elektrode ausgeführt. Die Resultate sind die folgenden:

Einfluss einer neuen Anode auf die Chlorausbeute.

600°.

Zeit in Minuten				Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse			
5	Beginn	„ „	I	63,1
20	Ende	„ „		
21	Beginn	„ „	II	76,8
36	Ende	„ „		
37	Beginn	„ „	III	82,6
52	Ende	„ „		
53	Beginn	„ „	IV	84,4
68	Ende	„ „		

Bei diesem Versuche steigt die Ausbeute nicht plötzlich, sondern ganz allmählich zu dem „richtigen" Werte an.

Hierdurch ist vollkommen sicher gestellt, dass eine neue Elektrode ganz allmählich erst vom Chlorgas „formiert" wird und sich mit Chlor sättigt. Lassen wir diese Elektrode kürzere Zeit liegen, so verliert sie einen Teil ihres Chlorgehaltes. Verwendet man sie nun abermals zu einem Stromausbeuteversuch, so wird sie ebenfalls einen Sättigungsprozess durchzumachen haben, der aber viel rascher verläuft, so dass die dem Blei analoge Stromausbeute an Chlor schneller und plötzlicher als das erste Mal erreicht wird.

Mithin ist der Überschuss des Chlorverlustes über den Bleiverlust bei der Elektrolyse von Chlorblei, der sich in den Anfangsstadien hierbei ausbildet, anzusehen als dadurch bedingt, dass die Kohlenanode grosse Mengen von Chlor bis zu ihrer Sättigung mit diesem Gase ab-

sorbiert und diese den Messungen der Ausbeute entzogen werden. Die dem Blei entsprechende Ausbeute wird erst erreicht, wenn die Anode mit Chlor gesättigt ist. Der ganze Vorgang ist also so aufzufassen, dass bei Anwendung einer neuen Anode von dem ausgeschiedenen Chlor ein Teil vom „Bleinebel" verzehrt wird, nämlich der der Bleiausbeute äquivalente, ein weiterer Teil wird von der Kohlenanode bis zu deren Sättigung absorbiert, und erst der Rest entweicht gasförmig. Ist die Absorption beendet, dann ist die Bleiausbeute der Chlorausbeute gleich, beide sind natürlich vom Faradayschen Gesetz in gleicher Weise abweichend.

13. Der Nachweis des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.

Die Nachweise, welche Faraday über die Gültigkeit des Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erbracht hat, würde man heute in Rücksicht auf die fundamentale Wichtigkeit desselben kaum für ausreichend erachten, denn tatsächlich sind die von ihm erbrachten experimentellen Bestätigungen seines Gesetzes für diese Fälle mangelhafte (siehe S. 7). Es zeigte sich bei der Entdeckung des Faradayschen Gesetzes, was auch bei der Entdeckung anderer grosser Gesetze, wie z. B. des mechanischen Wärmeäquivalentes durch Robert Mayer, eintrat: die Zuverlässigkeit des genialen Gedankens war grösser als die des zugehörigen Experimentes.

Für die Elektrolyse geschmolzener Salze lag daher bis vor kurzer Zeit die Angelegenheit so, dass, wohl mit Recht, niemand die strenge Gültigkeit des Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion für diese Fälle bezweifelt haben wird. Nachdem aber der Mechanismus der Stromverluste für diese Fälle erkannt worden war, so war die Aufgabe unmittelbar gegeben, nachzusehen, welche Resultate erhalten werden, wenn die Störungen tunlichst vermieden würden. Ergäbe sich bei einer solchen Prüfung, dass das Faradaysche Gesetz immer noch nicht streng erfüllt sei, so stände man vor der Alternative, dass entweder noch nicht alle störenden Ursachen erkannt sind, oder man würde zu einem Zweifel an der Allgemeingültigkeit des Faradayschen Gesetzes gedrängt werden. Da letzteres das Unwahrscheinlichere ist, so liefert die Annäherung an das Faradaysche Gesetz, welche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erreicht wird, wenn diese unter Berücksichtigung und Vermeidung der erkannten Störungen durch-

geführt wird, einen Gradmesser für die Genauigkeit und Vollkommenheit dafür, wie weit der Mechanismus dieser Störungen durchforscht ist. Der eben bezeichneten Aufgabe unterzogen sich R. Lorenz und A. Helfenstein bei ihrer Untersuchung: „Über die Anwendung des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze“ (A. Helfenstein, „Zeitschr. f. anorgan. Chemie“, Bd. 23, S. 255 [1900]).

Es mag bemerkt werden, dass diese Untersuchungen dargetan haben, dass der Mechanismus der Störungen hinreichend gut bestimmt ist. Man war im stande, der Reihe nach durch Vermeidung der einzelnen Arten der Verluste immer höhere und höhere Stromausbeuten zu erzielen, die sich dann bis auf die letzten, bisher nicht zu vermeidenden, wohl aber erkennbaren Störungen äusserst nahe den vom Faradayschen Gesetze geforderten anschlossen. Wie erwähnt, kam es darauf an, alle die Ausbeute schädigenden Faktoren entweder ganz zu eliminieren, oder doch wenigstens auf ein Minimum zurückzudrängen. Die „Diffusion“ ist nie völlig zu eliminieren, aber dadurch auf ein Minimum zu reduzieren, dass man bei ganz niederer Badtemperatur arbeitet, möglichst nahe dem Schmelzpunkt des Salzes, wo die „Löslichkeit“ der Metalle klein ist. Die Diffusion durch den Elektrolyten hindurch ist wenigstens im Kathodenschenkel dadurch völlig wegzuschaffen, dass man die oberste Salzschicht während der Elektrolyse ausfrieren lässt, ein Prinzip, welches bereits von Bunsen in seinen berühmten Untersuchungen mit Erfolg angewendet worden ist. Es wird in diesem Falle dadurch bewerkstelligt, dass die Heizquelle wesentlich auf die Anodenseite gestellt wird. Um die Ausbeute weiter zu vermehren, wählt man eine sehr hohe Salzschicht und lässt die Anode nur 5 mm tief ins Bad eintauchen. Hierdurch wird die mechanische Umrührung des Elektrolyten tunlichst vermieden.

Für die Ausbeute weit wichtiger ist aber die Verhinderung der Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Stoffe durch Anwendung des Prinzipes der Trennung von Anoden- und Kathodenraum. Dieselbe wurde dadurch erreicht, dass sowohl Kathode wie Anode mit entsprechend geformten Glasröhren („Kapseln“) umgeben wurden.

A. Vorgänge an der Kathode.

Quantitative Elektrolyse im V-Rohr.

Versuchsanordnung. Die Kohlenelektrode wurde zunächst in eine scharf anliegende Hülse aus schwer schmelzbarem Glas gesteckt, die bis über die V-Röhre hinausragte (siehe Fig. 20); am unteren Ende

der Hülse ragte die Kohle etwa 5 mm frei hervor. Diese isolierte Elektrode kam nun in ein schwer schmelzbares Reagenzglas von 13 mm innerem Durchmesser, welches in einer Höhe von 45 mm vom Boden mit einem runden Loch (siehe Fig. 20 bei *L*) von 3 mm Durchmesser versehen war. Dieses Loch hatte den Zweck, eine Verbindung des Kathodenraumes mit dem V-Rohrraum und dadurch auch mit dem Anodenraum herzustellen. Das Reagenzglas samt der isolierten Elektrode kam nun in dem einen Schenkel des V-Rohres zu liegen. Die V-Rohre müssen zur Aufnahme der Elektrodenkapseln entsprechend weit gewählt werden, sie hatten einen inneren Durchmesser von 23 mm, so dass die Kathodenkapsel leicht neben der

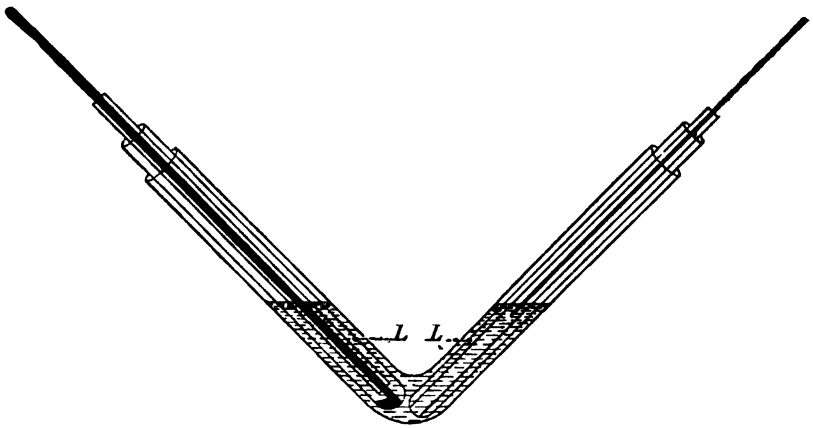


Fig. 20.

Hülse des Thermoelementes in einem Schenkel Platz fand. Das Loch des Reagenzglases wurde aufwärts gestellt, so dass die flüssige Schmelze leicht zirkulieren konnte.

In ähnlicher Weise wurde auch die Anode eingekapselt, jedoch mit einigen, den Funktionen der Anode entsprechenden Modifikationen. Da das an der Anode sich abscheidende Halogen aus dem Bad in die Luft entweichen muss, wurde zunächst eine Kohlenelektrode von 2 mm Durchmesser in eine Glasröhre von 8 mm innerem Durchmesser und diese in ein Reagenzglas, ähnlich demjenigen der Kathode, gesteckt; der Durchmesser dieses Reagenzglases war etwa 15 mm. Das Loch des Reagenzglases war hier nur 40 mm vom Boden entfernt. Das innere Glasrohr, in welches die Anode frei hineinzuliegen kam, war am unteren Ende zweizackig ausgebrochen, damit es nicht vollständig auf dem Reagenzglasboden aufruhen und so die Verbindung von Anoden- und Kathodenraum stören konnte.

Diese eingekapselte Anode wurde so in das V-Rohr eingesetzt, dass sie auf der Kathodenhülse auflag.

Bei den ersten Versuchen wurde die Einkapselung schrittweise vorgenommen: zuerst die Anode allein eingekapselt, dann die Kathode allein und schliesslich beide zusammen. Dabei war der Einfluss, den die Einkapselung jeder Elektrode hatte, genau zu verfolgen.

Bleichlorid. Der Elektrodenabstand hat hier keine wesentliche Bedeutung und wurde daher nur ungefähr gemessen.

a) Einkapselung der Anode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Ausbeute Prozent
520	1,5	97,92	
520	1,5	98,32	97,95
520	1,5	97,72	
520	1,5	97,83	

b) Einkapselung der Kathode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Ausbeute Prozent
520	1,5	99,33	
520	1,5	99,65	99,46
520	1,5	99,41	

c) Einkapselung der Anode und der Kathode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Ausbeute Prozent
520	0,5	99,86	
520	0,8	99,90	
520	1,0	99,94	
520	1,0	100,01	99,98
520	1,0	99,97	
520	1,0	99,98	

Wir beobachten hier bei allmählicher Einkapselung der Elektroden eine successive Steigerung der Ausbeute. Die Einkapselung der Anode ist gegenüber derjenigen der Kathode von weit geringerer Bedeutung für die Ausbeute. Mit derselben wird immerhin eine bessere Ausbeute erzielt, als ohne Einkapselung. Dies entspricht ganz und gar den entwickelten Ansichten, dass es wesentlich der an die Anode gelangende „Metallnebel" ist, welcher die Stromausbeute verringert, und viel weniger der Einfluss des diffundierenden Chlors.

Die hier gewonnene Erhöhung der Stromausbeute auf 99,98 % (bei Einkapselung beider Elektroden) ist nicht lediglich auf die

Eliminierung des Reststromes (Diffusion), sondern auch auf die Eliminierung der Verluste durch Löslichkeit des Bleies in der kathodischen Schmelze und der Diffusion der Bleidämpfe aus derselben in das kathodische Rohr zurückzuführen. Es muss darauf hingewiesen werden, dass bei allen hier besprochenen Versuchen stets ein Elektrolyt zur Verwendung kam, welcher vorher über seinem Metall umgeschmolzen war. Hierdurch ist der Verlust durch „Löslichkeit" bei 520° ebenfalls vermieden. Der Verlust durch „Diffusion" der Metallnebel nach aussen ist aber (wie schon erwähnt) durch das Ausfrieren der Badoberfläche vermieden.

Die Einkapselung beider Elektroden, unter Berücksichtigung aller dieser die Ausbeute beeinflussenden Faktoren bringt beim Chlorblei die Erfüllung des Faradayschen Gesetzes mit sich. **Im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen** (siehe S. 27 u. f.) **ist man jetzt unabhängig von der Stromstärke geworden. Dass man auch von der Temperatur unabhängig ist, wird weiter unten gezeigt werden.** Damit ist erwiesen, dass die Einflüsse, welche die Ausbeute zu vermindern im stande sind, aufgedeckt wurden. Der noch vorhandene, kaum in Betracht kommende Rest von im Mittel 0,02 % dürfte auf den Versuchsfehlern beruhen, die durch Behandlung des Regulus mit kochendem Wasser herbeigeführt werden. Dieselben betrugen nämlich 0,05 % im Maximum.

Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung ist ausserdem ein neuer experimenteller Beweis der Richtigkeit des Faradayschen Gesetzes bei den geschmolzenen Salzen erbracht, in direktem Anschluss und in Ergänzung der Versuche von Faraday.

Bleibromid. Auch beim Bleibromid finden wir den gleichen Einfluss der Einkapselung der Elektroden wie beim Chlorblei. Die Einkapselung beider Elektroden zeigt uns auch hier das Faradaysche Gesetz erfüllt. Der kleine Fehlbetrag ist auf eine geringe Diffusion des Bleies in das Kathodenrohr zurückzuführen, da es bei diesen Versuchen wegen zu grosser Unterkühlung nicht möglich ist, die Schmelze auszufrieren.

a) Einkapselung der Anode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
480	1,5	96,45	
480	1,5	96,83	96,74
480	1,5	96,95	

b) Einkapselung der Kathode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
480	1,5	99,45	
480	1,5	99,17	99,31
480	1,5	99,32	

c) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
480	1,0	99,95	
480	1,0	99,97	99,94
480	1,0	99,89	

Bleijodid. Bei der Einkapselung der Anode ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Jod sich in fester Form an die Anodenkapsel ansetzt und dadurch leicht eine Verstopfung herbeiführt. Um dies zu vermeiden, erhitzt man die Stelle, wo sich das Jod absetzt, auf höhere Temperatur und treibt so das Jod aus dem Anodenraum hinaus.

Die Einkapselung der Anode allein wurde nicht untersucht.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
450	1,5	94,50	
450	1,5	95,05	94,76
450	1,5	94,72	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
480	1,0	96,25	
480	1,0	96,70	96,48
480	1,0	96,69	

Diese Resultate sind deshalb von Wichtigkeit, weil bei der Elektrolyse ohne Einkapselung (siehe S. 22) nicht einmal eine Annäherung an das Faradaysche Gesetz erzielt wird. Bei den hier wiedergegebenen Versuchen erhält man zwar nicht wie beim Chlor- und Bromblei die Erfüllung des Faradayschen Gesetzes, aber doch eine sehr gute Annäherung. Die Erklärung der Ursache des Fehlbetrages steht aus.

Zinkchlorid. Die Leitfähigkeit des Chlorzinks ist ohnehin gering; durch die Einkapselung wächst aber der Widerstand des Bades noch bedeutend. Um unter diesen Umständen einen einigermassen starken Strom zu erhalten, musste bei höherer Temperatur gearbeitet werden.

Bei 600° ist die Diffusion des Zinks schon so beträchtlich, dass bei Einkapselung beider Elektroden die Ausbeute scheinbar zurückgeht.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
600	1,0	95,62	
600	1,0	95,48	95,64
600	1,0	95,82	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
600	0,5	92,16	
600	0,5	91,54	91,88
600	0,5	91,95	

Dass man es bei diesem scheinbaren Rückgang mit einem „Diffusionsverlust" zu tun hat, zeigte ein Diffusionsversuch. Bei 600° wurde ein gewogener Zinkregulus in den eingekapselten Kathodenraum eingeführt; nach 40 Minuten (Dauer der Elektrolyse) zeigte sich ein Zinkverlust von 0,0130 g. Wenn man diesen Verlust in Rechnung zieht, so erhält man bei Einkapselung beider Elektroden eine Ausbeute von 99,38%.

Zinnchlorür. Auch hier gilt die gleiche Bemerkung wie beim Jodblei, nämlich, dass das an der Anode sich bildende $SnCl_4$, infolge der Enge der Röhre, bei der Einkapselung leicht eine Verstopfung herbeiführen kann. Verkürzung des inneren Kapselrohres und Erhitzung an der Anode gestatten auch hier, die Versuche glatt auszuführen.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
300	1,8	98,05	97,85
300	1,8	97,64	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
400	1,8	98,30	98,47
400	1,8	98,64	

Der Grund, warum man hier nicht auf 100% kommt, liegt entweder darin, dass das $SnCl_4$ doch in den Kathodenraum gelangen kann, oder aber, dass das $SnCl_2$ etwas HCl enthält. Eine Wasserstoffentwickelung ist hier wegen der dunkel gefärbten Schmelze nicht zu bemerken.

Immerhin beobachtete man eine beträchtliche Steigerung der Ausbeute bei Einkapselung der Elektroden. Die Annäherung an die genaue Erfüllung des Faradayschen Gesetzes ist auch hier eine beträchtliche.

Kadmiumchlorid. Es wurden sofort beide Elektroden eingekapselt. Gleich bei Beginn der Elektrolyse sah man die Kathodenkapsel sich dunkel färben, während die übrige Schmelze klar gelb blieb. Ganz allmählich kamen aber die dunklen Kadmiumnebel aus dem Kathodenraum hervor und breiteten sich zwischen Kathoden- und Anodenraum aus. Der eigentliche Anodenraum in der Kapsel blieb immer gelb und klar. Die hinein gelangenden Kadmiumnebel wurden sofort durch das Chlor verzehrt.

Bei der enormen „Diffusionsfähigkeit" der Kadmiumnebel durch die Schmelze, die, wie ersichtlich, selbst durch die Kapsellöcher noch stattfindet, ist eine Übereinstimmung der Stromausbeute mit dem Faradayschen Gesetz natürlich nicht zu erwarten, die folgenden Zahlen sind jedoch ein beträchtlicher Fortschritt.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent
600	1,5	76,3
600	1,5	78,5
600	2,0	84,2
600	2,0	82,6

Interessant sind die Resultate im Vergleich mit denjenigen ohne Einkapselung der Elektroden (siehe S. 21), während man dort bei einer Stromstärke von 2,0 Amp. keine Ausbeute erhält, kommen wir hier bis auf 80 %. Bei der grossen „Löslichkeit" des Kadmiums in Chlorkadmium bei 600° dürfen wir die Abweichung vom Faradayschen Gesetz ebenfalls der Metalldiffusion zur Anode zuschreiben.

Quantitative Elektrolyse im zylinderförmigen Rohre.

Die Trennung von Kathoden- und Anodenraum im zylinderförmigen Troge wurde bewirkt, indem die Elektroden in je ein Rohr gesteckt wurden, das unten U-förmig umgebogen war. Diese tauchten in ein grösseres Zylinderrohr ein. Ein derartiger Apparat ist zum ersten Male im Laboratorium von Ostwald von Lash Miller („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 20, S. 459 [1892]) zur Messung von geschmolzenen Ketten zur Anwendung gekommen. Die Resultate sind dieselben wie die eben mitgeteilten, nur mit dem Unterschied, dass hier das Ausfrierenlassen des Elektrolyten unterbleiben musste. Ausserdem eignete sich die Versuchsanordnung besser zum Studium der Frage,

ob man bei genügender Trennung des Anoden- von dem Kathodenraum, wie theoretisch zu erwarten, tatsächlich auch von dem Einfluss der Temperatur auf die Stromausbeute unabhängig wird. Dass der Einfluss der Stromstärke eliminiert wird, ist oben schon dargetan worden.

Bleichlorid. Folgende Resultate wurden erhalten:

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
560	0,7	99,32 99,12	99,22
560	1,0	99,52 99,38	99,45

Kadmiumchlorid. Folgende Resultate wurden erhalten:

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
620	1,5	83,42 84,51	83,97
620	2,0	86,23 87,15	86,69

Silberchlorid. Dieses Salz in den Kreis der Stromausbeuteversuche und der quantitativen Elektrolyse zu ziehen, war deshalb bis jetzt schwer möglich, weil sich das Silber aus geschmolzenem Chlorsilber dendritenförmig abscheidet und sich dann zu feinen Flitterchen im Elektrolyten suspendiert und nicht zur Wägung gelangen kann. Dieser Übelstand konnte in der hier benutzten Versuchsanordnung umgangen werden, weil dieselbe (Porzellan) auch für sehr hohe Temperaturen brauchbar ist. Demgemäss wurde der Ausbringungsversuch aus geschmolzenem Chlorsilber bei so hoher Temperatur (1050°) vorgenommen, dass das Silber sich als geschmolzener Regulus abschied. Der Versuch ergab die Eigentümlichkeit, dass das ausgebrachte Silber mehr betrug als dem Faradayschen Gesetz entspricht. Gleichzeitig war aber auch in der Anodenkapsel (neben Chlor) etwas Silber ausgeschieden. Es stehen diese Unregelmässigkeiten vermutlich damit im Zusammenhang, dass das Chlorsilber bei diesen Temperaturen von der Porzellanmasse sehr heftig, unter Reduktion zu metallischem Silber, angegriffen wird. Subtrahiert man das im Anodenraum abgeschiedene Silber von dem im Kathodenraum, so ist die Stromausbeute immer noch über 100 %. Dies rührt daher, dass das im Anodenraum zurückbleibende Silber nur den Rest darstellt, der dort nicht vom Chlor verzehrt worden ist.

Einfluss der Temperatur. Im weiteren wurde nun noch in dem Zylinderapparat eine Versuchsreihe durchgeführt, die den Zweck

hatte, nachzuweisen, dass bei Einkapselung der Elektroden die Ausbeute nur in ganz unerheblicher Weise von der Temperatur abhängig ist. Zur Verwendung gelangte Chlorblei.

Stromstärke 1,0 Amp. Temperatur in Grad	Dauer der Elektrolyse 40 Minuten. Ausbeute in Prozent
560	99,45
600	99,25
700	98,45
800	97,76
860	96,84

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Kurventafel (Fig. 21) zugleich mit denen unter gleichen Bedingungen und Stromstärke, aber ohne Einkapselung erhaltenen zusammengestellt.

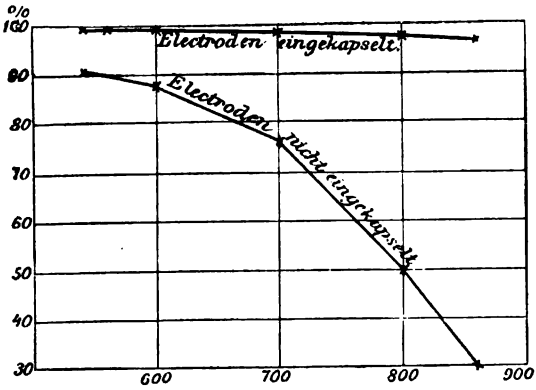


Fig. 21. Bleichlorid, Einfluss der Temperatur.

Die beiden Kurven zeigen einen recht erheblichen Unterschied. Die Ausbeute ändert sich bei Einkapselung der Elektroden mit steigender Temperatur nur wenig. Der Reststrom verschwindet noch bei hohen Temperaturen, nur die einfache Bleidiffusion nach aussen kommt bei der Ausbeute in Betracht.

Geschmolzene Lösungen.

Mit Hilfe der beschriebenen Vorrichtungen zur quantitativen Elektrolyse geschmolzener Salze konnte nun auch der Nachweis erbracht werden, dass die Ausbringung von geschmolzenem Metall aus geschmolzenen Lösungen ebenfalls dem Faradayschen Gesetze gemäss geleitet werden kann. Zu diesem Zwecke wurde in eine äquivalent molekulare Mischung von geschmolzenem *LiCl*, *NaCl*, *KCl* Chlorblei eingetragen. Die so gewonnene Bleilösung wurde bei 680° mit 1,5 Amp. im **V**-Rohre mit Einkapselung elektrolysiert; die Stromausbeute ergab sich zu 98,33 %. Der Regulus war reines Blei und enthielt kein Alkalimetall eingeschlossen.

Anwendung von Tondiaphragmen.

Wenn es auch durch die Einkapselung beider Elektroden gelingt, den Reststrom bei der Elektrolyse zu verringern, so besitzt

diese Anordnung doch den Nachteil, dass man mit viel höher gespannten Strömen arbeiten muss; der Widerstand des Bades ist zu gross. Dies wird bei Anwendung von Tondiaphragmen beseitigt. Folgendes ist die hierbei verwendete Versuchsanordnung: In einen Porzellanbecher von 8 cm Durchmesser und 14 cm Höhe wurden zwei Tonzellen von 1 cm Durchmesser und 10 cm Höhe gesteckt. Als Lösungsmittel kam eine äquimolekulare Mischung von $NaCl$ und KCl, Schmelzpunkt 670°, zur Verwendung. Der Becher mit der Schmelze wurde in einem Fletscherofen erhitzt. Sobald das Lösungsmittel geschmolzen war, wurde $PbCl_2$ eingegeben; dieses löste sich klar und homogen in der Schmelze auf. Hierauf wurden die beiden Tonzellen eingesetzt und mit der flüssigen Schmelze gefüllt, aber so, dass der obere Rand der Zellen über das Niveau der Schmelze hinausragte. In jede der beiden Zellen kam eine Elektrode, und zwar tauchten beide bis auf den Zellboden in die Flüssigkeit ein. Der Strom musste auf diese Weise durch die Tonwandungen hindurch, d. h. diese dienten als Diaphragma.

Der Widerstand des Bades ist nun bedeutend geringer, als bei eingekapselten Elektroden, und doch erhält man hier eine Stromausbeute, die derjenigen bei Einkapselung der Elektroden nicht nachsteht, wie die folgenden Resultate zeigen:

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
640	1,5	99,15 99,02	99,09
700	1,5	98,54 98,32	98,43

Der Fehlbetrag bis 100% entspricht auch hier dem Diffusionsverlust an Blei nach aussen bei den entsprechenden Temperaturen.

B. Vorgänge an der Anode.

Nachdem die Störungen bei der elektrolytischen Abscheidung von Chlor aus geschmolzenem Bleichlorid von R. Lorenz und G. Auerbach festgelegt worden waren (siehe S. 81), konnte man auch bezüglich des anodischen Vorganges prüfen, welche Resultate erhalten werden, wenn diese Störungen vermieden werden. Es wurde derselbe „Kapselapparat“ angewendet, der auch zur Vermeidung der Störungen an der Kathode diente (siehe S. 93). Der Unterschied bestand nur darin, dass, wie bei den früheren Versuchen für die Störungen an der Anode (siehe S. 81), das V-Rohr lange Schenkel hatte.

Sein Durchmesser betrug 25 mm. Die Kapselröhren mussten vollständig im V-Rohr verborgen werden, weil ja beide Schenkel

durch Gummipfropfen geschlossen werden mussten. Es kamen mehrere Versuchsreihen zur Ausführung, bei denen jedesmal eine kleine Abänderung angebracht wurde. Über die Art der Ausführung derselben siehe S. 82.

I. Versuchsreihe.

Beide Elektroden eingekapselt. $J = 1$ Amp., $T = 540°$.
Vor dem Auffangen des Chlors 10 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten				Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse			
10	Beginn des Versuches		I	82,6
25	Ende „	„		
26	Beginn „	„	II	85,7
41	Ende „	„		
42	Beginn „	„	III	94,0
57	Ende „	„		
58	Beginn „	„	IV	95,1
73	Ende „	„		
74	Beginn „	„	V	93,5
89	Ende „	„		
90	Beginn „	„	VI	94,2
105	Ende „	„		
106	Beginn „	„	VII	94,1
121	Ende „	„		
122	Beginn „	„	VIII	94,7
137	Ende „	„		

Wenn auch die Stromausbeute von Anfang an steigt, kommt man auf diese Weise, wie ersichtlich, nicht zu dem gewünschten Resultate. Dies dürfte in diesem Falle seine Ursache darin haben, dass nicht alle Luft aus dem Apparat verdrängt war, da wegen der vielen Röhren das Chlor nur schwer überall hin gelangen kann.

Da bei der Einkapselung der Kathode allein die Ausbeute an Metall schon fast quantitativ ist (siehe S. 94), wurde versucht, nur die Kathode einzukapseln, weil bei dieser Versuchsanordnung die Luft vollständig verdrängt werden kann (II. Versuchsreihe).

Die Ausbeute ist bei dieser Versuchsreihe etwas gestiegen. Der theoretische Wert ist aber noch nicht mit Sicherheit erreicht. Der noch bleibende Verlust an Chlor dürfte von der Löslichkeit des Chlors in der Schmelze herrühren, welche bei dieser Versuchsanordnung ein im Verhältnis zur abgeschiedenen Chlormenge grösseres Volum darstellt. Es wurde daher in der dritten Versuchsreihe die Anode auch wieder eingekapselt, jedoch mit der Abänderung dass die Kapselröhren nur so lang waren, dass sie gerade über die

II. Versuchsreihe.

Kathode eingekapselt. $J = 1$ Amp., $T = 540°$.
Vor dem Auffangen 15 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
15	Beginn des Versuches	I	90,5
30	Ende „ „		
31	Beginn „ „	II	95,2
46	Ende „ „		
47	Beginn „ „	III	100,1
62	Ende „ „		
63	Beginn „ „	IV	95,9
78	Ende „ „		
79	Beginn „ „	V	96,1
94	Ende „ „		
95	Beginn „ „	VI	95,3
110	Ende „ „		
111	Beginn „ „	VII	97,0
126	Ende „ „		
127	Beginn „ „	VIII	96,6
142	Ende „ „		

Flüssigkeit herausragten. Die Luft konnte auf diese Weise gut verdrängt werden, ausserdem ist der Verlust durch Löslichkeit des Chlors vermindert, da hierzu jetzt nur eine kleinere Menge $PbCl_2$ zur Verfügung steht.

III. Versuchsreihe.

Beide Elektroden eingekapselt, die Anode mit kurzen Röhrchen.
$J = 1$ Amp., $T = 540°$.
Vor dem Auffangen 15 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
15	Beginn des Versuches	I	93,8
30	Ende „ „		
31	Beginn „ „	II	96,4
46	Ende „ „		
47	Beginn „ „	III	96,2
62	Ende „ „		

Auch in dieser Versuchsreihe ist die theoretische Ausbeute nicht erreicht. Bei einer vierten Versuchsreihe kam nun als elektrolytischer Trog ein V-Rohr von gewöhnlichem Durchmesser mit langen Schenkeln zur Verwendung. Auf diese Weise ist weniger geschmolzene Masse vorhanden, es kann sich infolgedessen auch weniger Chlor lösen. Nur die Kathode wurde eingekapselt. Im

übrigen wurde bei den letzten beiden Versuchen der folgenden Reihe der ganze Inhalt der Retorten auf einmal titriert, wodurch eine grössere Genauigkeit erzielt werden kann.

IV. Versuchsreihe.

Enges Rohr, Kathode eingekapselt. $J = 1$ Amp., $T = 540^0$.
Vor dem Auffangen 15 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
15	Beginn des Versuches	I	91,8
30	Ende „ „		
31	Beginn „ „	II	94,5
46	Ende „ „		
47	Beginn „ „	III	96,3
62	Ende „ „		
63	Beginn „ „	IV	95,8
78	Ende „ „		

Hier wurde unterbrochen, dann wieder vor dem Auffangen 10 Minuten lang elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Stromausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
10	Beginn des Versuches	V	98,2
25	Ende „ „		
26	Beginn „ „	VI	99,3
41	Ende „ „		
42	Beginn „ „	VII	99,1
57	Ende „ „		

Bei den letzten Versuchen ist endlich die richtige Ausbeute erreicht. Der Fehlbetrag an 100 % ist nicht aufgeklärt. Jedenfalls ist durch die vorliegenden Versuche das Faradaysche Gesetz für die Anode bei einem geschmolzenen Salze zum ersten Male bestätigt.

14. Der Nachweis des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse des Glases und des Bergkristalles.

Glas. Die quantitative Elektrolyse des Glases bei 300° C. zwischen zwei Quecksilberelektroden, bezw. einer Anode von Natriumamalgam ($^1/_2$ bis 1 %) wurde von Warburg („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 21, S. 622 [1884]) durchgeführt (siehe auch Teil I: „Glas"). Bei den Versuchen wurde die Glaszelle (siehe Teil I, S. 191) mit einem passenden Galvanometer und einem Poggendorffschen Silbervoltameter (bei einigen Versuchen einem Kupfervoltameter) in den Kreis von 30 Bunsenelementen

eingeschaltet. Das Natriumamalgam war, um es vor Oxydation zu schützen, mit einer Paraffinschicht bedeckt. Zunächst wurde die Frage geprüft, ob durch die Elektrolyse das Gewicht des Glases sich ändert. Zu diesem Zwecke wurden zuerst Glasröhren in das mit Paraffin bedeckte Natriumamalgam eingetaucht. Mehrere, etwa 12 g schwere Röhren zeigten nach mehrstündigem Erhitzen auf 300° C. eine Gewichtsabnahme von 1 mg. Es wurde nun durch fünf Röhren mit Natriumamalgam, als Anode, der Strom hindurchgeleitet und folgende Resultate erhalten.

Glas Nr.	Dauer des Versuches Stunden	Ausgeschiedene Kupfermenge Milligramm	Gewichtsabnahme des Glases Milligramm
1	1	67	3,1
2	8	676	1,5
3	6	425	4,7
4	$6^1/_2$	481	6,6
5	4	281	4,8

Hieraus kann man schliessen, dass eine Gewichtsänderung des Glases durch die Elektrolyse nicht eintritt. Die der Elektrolyse unterworfenen Gläser bleiben vollkommen klar und zeigen auch an der Oberfläche keine Spur von Korrosion, wenn das die Kathode bildende innere Quecksilber ebenfalls von einer Paraffinschicht bedeckt war. Das kathodische Quecksilber zeigte nach dem Versuch einen starken Natriumgehalt, die Elektrolyse verläuft also so, dass an der Anode Natrium in das Glas hineinwandert, an der Kathode es aber ausgegeben wird. Ist dies der Fall, so muss das Glasgefäss samt seinem Inhalte eine Gewichtszunahme während der Elektrolyse erleiden, die dem ausgeschiedenen Silber im Voltameter äquivalent ist. Zu diesen Versuchen wurde nebenstehender Apparat (Fig. 22) benutzt.

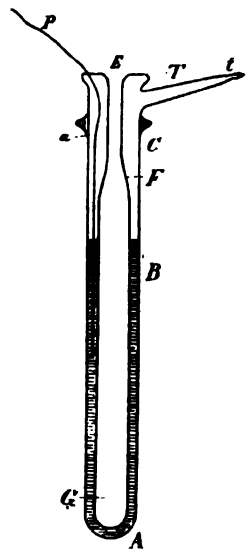


Fig. 22.

An das, der Elektrolyse zu unterwerfende dünnwandige Glasrohr AB ist ein dickwandigeres BC angeschmolzen und dieses in das Glas EFG eingeschmolzen, das aus einem engeren Teile EF und einem weiteren Teile FG besteht. Der Raum zwischen FG und AB ist zum Teil mit dem kathodischen Quecksilber gefüllt, das durch den Ansatz T eingeführt wird. Der Strom wird durch den eingeschmolzenen Platindraht P zugeleitet. T wird an der Queck-

silberluftpumpe angesetzt, der Apparat im Vakuum ausgekocht und, nachdem trockene Luft bis zu $^1/_2$ Atmosphäre Druck eingelassen ist, bei t abgeschmolzen. Mittels der Ansätze a und der Fadenschlinge wird der Apparat gewogen. Hierdurch ist erreicht, dass, bei möglichst geringer Zerbrechlichkeit, ein möglichst dünnwandiges Glas untersucht werden konnte. Die Dicke des elektrolysierten Glases betrug 0,28 mm.

Folgende Versuchsreihe wurde erhalten:

Apparat	I	II	III
Dauer des Versuches	4 St. 6	St. 17 Min.	5 St. 44 Min.
Temperatur C.^{0}	288,8	287,3	292
Gewichtszunahme des Silber-coulombmeters (in Gramm)	2,2907	2,4274	2,1741
Gewichtszunahme des Glasapparates	0,4846	0,5157	0,4623
Gewichtszunahme des Glasapparates (berechnet)	0,4892	0,5184	0,4643

Das kathodische Quecksilber nahm bei diesen Versuchen so viel Natrium auf, dass das Amalgam beim Abkühlen erstarrte. Eine Analyse des Amalgams wurde ausgeführt, die Zahlen ergaben, dass fast reines Natriumamalgam entstanden war. Die im Glase leitende Substanz ist, nach Warburg, wesentlich Natriumsilikat. Die Eigenschaften des elektrolysierten Glases waren in keiner Weise verändert. Selbst Dünnschliffe ergaben vollkommene Homogenität in Gläsern, in denen $^6/_7$ des im Glase ursprünglich vorhandenen Natriums durch neues Natrium ersetzt worden waren.

Quarz (Bergkristall). Nachdem E. Warburg und F. Tegetmeier („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 32, S. 447 [1887]) zuerst gefunden hatten, dass eine senkrecht zur Hauptachse geschnittene Platte aus Bergkristall, deren Endflächen durch Belegungen von Gold oder Graphit leitend gemacht sind, unter längerer Einwirkung einer nach der Hauptachse gerichteten grossen E. M. K. bei etwa 230^0 eine permanente Veränderung erleidet, indem die Platte ihr Leitvermögen in dieser Richtung bis auf einen kleinen Rest einbüsst, richteten sie im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 35, S. 455 [1888]) ihre Aufmerksamkeit darauf, ob diese Veränderung elektrolytischen Ursprunges ist. Die Einbusse des Leitvermögens würde sich hiernach durch Ausbildung einer schlecht leitenden Schicht erklären. Bei den Versuchen wandten sie als Belegung auf der Anodenseite Natriumamalgam an. Auf die an der Kathodenseite mit Gold belegte Platte wurde ein abgeschliffener Glaszylinder gestellt und in diesen Natriumamalgam gefüllt, welches

mit Paraffin bedeckt war. Als der Strom in der Richtung von Natriumamalgam zum Goldblatt geleitet wurde, zeigte sich in der Tat, dass die Abnahme der Stromstärke, mithin die Bildung der schlecht leitenden Schicht fortfiel. Es konnte so bei einer Potentialdifferenz von einigen hundert Volt per Millimeter beliebig lange ein Strom durch den Quarz in der Richtung der Hauptachse geschickt werden, welcher 1 bis 2 mg Silber in der Stunde ausschied. Wurde statt des Natriumamalgams Quecksilber angewendet, so trat die permanente Änderung wie früher ein. Auch bei Anwendung von Kaliumamalgam als Anode nahm die Stromstärke fortwährend, wenn auch langsamer, ab. Es wurde nun mit Natriumamalgam als Anode bei etwa 250° drei Tage lang ein Strom durch eine senkrecht zur Achse geschnittene Platte hindurchgeschickt. Nach Ablauf dieser Zeit fanden sich 88 mg Silber im eingeschalteten Silbervoltameter vor. Gleichzeitig konnte die Abscheidung von Natrium nachgewiesen werden, so dass durch die elektrolytische Leitung Natrium durch den Quarz in der Richtung der kristallographischen Hauptachse durchgewandert war. Bei Anwendung von Kaliumamalgam als Anode nahm der Strom in 40 Stunden auf den hundertsten Teil seines Anfangswertes ab, es waren nur 2 mg Silber abgeschieden, Kalium konnte an der Kathodenseite auch spektralanalytisch nicht nachgewiesen werden. Die folgende Tabelle enthält die Resultate einiger in einem eigens konstruierten Apparat ausgeführten Messungen mit Natriumamalgam.

Nr.	Dauer des Versuches in Stunden	Dicke der Platte in Millimeter	Gewicht der Platte in Gramm	Gewichtsabnahme der Platte	*Ag* in Gramm	*Na* gefunden in Gramm	*Na* berechnet in Gramm	Differenz in Gramm	Differenz in Prozent
1	64	2,00	4,7497	0,0023	0,0777	0,0174	0,0166	+ 0,0008	+ 4,6
2	48	1,90	4,9705	0,0009	0,0807	0,0177	0,0172	+ 0,0005	+ 2,8
3	65	1,55	3,6448	0,0012	0,1103	0,0257	0,0235	+ 0,0022	+ 8,5
4	85	1,50	2,8198	0,0003	0,0856	0,0172	0,0183	— 0,0011	— 6,4
5	229	1,52	4,0542	0,0008	0,2375	0,0517	0,0507	+ 0,0010	+ 1,9

Die Gewichtsabnahme des Quarzes ist sehr klein; sie ist ohne Beziehung zur abgeschiedenen Silbermenge, und rührt nach Warburg und Tegetmeier davon her, dass das Natriumamalgam nicht frei von *NaOH* war. In der Tat erleidet der Quarz eine sehr bedeutende Gewichtszunahme, wenn er unter Luftzutritt mit Natriumamalgam behandelt wird. Hiernach kann man behaupten, dass der elektrolytische Vorgang das Gewicht des Quarzes unverändert lässt. Das in dem kathodischen Quecksilber gefundene Natrium ist äquivalent

dem ausgeschiedenen Silber. Warburg und Tegetmeier diskutieren des weiteren die Frage, ob das Durchwandern des Natriums auf der Bildung von Rissen und Sprüngen im Kristall beruht, und kommen zu der Ansicht, dass dies nicht der Fall ist. Hiernach kommen sie zu dem Resultat, dass der Bergkristall in der Richtung seiner Hauptachse bei höherer Temperatur elektrolytisch leitet, ungefähr so gut wie gewöhnliche Gläser, und dass bei der Elektrolyse einer senkrecht zur Achse geschnittenen Platte Natrium nach Massgabe des Faradayschen Gesetzes durch die Platte hindurchwandert, während ihr Gewicht ungeändert bleibt. Zur Erklärung dieses Resultates nehmen Warburg und Tegetmeier an, dass das Natrium als Natriumsilikat sich in dem Quarze verbreitet findet, wie ein Salz in seinem Lösungsmittel. Es geht dann die elektrolytische Leitung im Bergkristall genau so vor sich, wie dies Warburg für das Glas dargetan hat (siehe Teil I: „Glas"), nämlich in der Weise, dass die SiO_3-Ionen in der Masse stehen bleiben, während das Natrium in der Richtung des positiven Stromes wandert. Ferner scheint es unmöglich zu sein, bei diesem Vorgang im Quarz Natrium durch Kalium zu substituieren.

F. Tegetmeier („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 41, S. 18 [1890]) setzte die Versuche über die Elektrolyse des Glases und des Bergkristalles fort. Durch eine Reihe von Analysen wurde zunächst die Frage geprüft, ob man eine Lösung von kieselsaurem Natron im Quarz annehmen dürfe, wie dies von Warburg und Tegetmeier (siehe oben) vorausgesetzt wurde. Es ergaben in verschiedenen Quarzsorten sich in der Tat stets derartige Beimengungen. Hierauf wurde die Frage geprüft, ob auch Lithium durch den Quarz elektrolytisch wandern kann. Um dies zu prüfen, wurde als Anode Lithiumamalgam angewendet. Ausserdem wurden Versuche mit Kaliumamalgam als Anode angestellt. Kalium konnte bei diesen Versuchen nicht im kathodischen Quecksilber nachgewiesen werden, Lithium aber konnte ebenso wie Natrium durch Quarz und Glas elektrolytisch hindurchwandern. Bei der Elektrolyse von Glasplatten mit Lithiumamalgam als Anode tritt Lithium für das an der Kathode austretende Natrium in das Glas ein. Wird Natrium elektrolytisch in das Glas eingeführt, so erleiden Aussehen und Eigenschaften des Glases keine Veränderung. Wird aber das im Glase enthaltene Natrium durch Lithium ersetzt, so bildet sich eine Lithiumglasschicht, und diese Veränderung des Glases wird dem Auge sichtbar durch die weisse, schneeartige Farbe des durch Elektrolyse gebildeten Lithiumglases. Das Weiterwandern dieser

Schicht lässt sich verfolgen, und Lithium tritt dann in das kathodische Quecksilber aus, wenn das ganze Glas in Lithiumglas verwandelt ist. Tritt an Stelle von Natrium Lithium in das Glas, so nimmt dementsprechend das Gewicht der Platte um die entsprechende Differenz ab. Um dies durch den Versuch nachzuweisen, wurde eine Platte von Spiegelglas, deren Gewicht vorher genau bestimmt war, angewendet. Das Gewicht der Platte betrug vor dem Versuche 3,1751 g, nach dem Versuche 3,1630 g. Die Gewichtsabnahme betrug mithin 0,0121 g. Entwickelt waren in einem eingeschalteten Wasserstoffcoulombmeter während der Dauer des Versuches 8 ccm Wasserstoff (reduziert), dies entspricht 0,00501 g *Li* und 0,01646 g *Na*. Die Differenz, welche aus dem Glase herausgetreten ist, beträgt 0,01145 g, ein Wert, der fast völlig mit dem Gewichtsunterschiede der Glasplatte vor und nach dem Versuche übereinstimmt. Als Gegenversuch wurde eine ebensolche Glasplatte mit Natriumamalgam elektrolysiert, hierbei ergab sich nur ein Gewichtsverlust von 0,0011 g. Diese minimale Gewichtsabnahme rührt von der Berührung des Glases mit dem Natriumamalgam her.

15. Gültigkeitsbereich und Unveränderlichkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.

Th. W. Richards, der durch seine Exaktheit bekannte und durch seine Erfahrungen auf dem Gebiete sorgfältigster Atomgewichtsbestimmungen in der Ausführung äusserst genauer Messungen geübte Forscher legte sich in Gemeinschaft mit W. N. Stull („Proceed. of the American Academy of Arts and Science", Bd. 38, S. 409 [1902]; „Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 42, S. 621 [1903]) die Frage vor, ob dem Faradayschen Gesetze auch bei den geschmolzenen Salzen eine absolut strenge Gültigkeit zukäme, was durch die Untersuchungen von R. Lorenz (siehe S. 91) wohl nahe gelegt, aber nicht in diesem strengen Sinne dargetan war. Dies konnte geschehen, nachdem Th. W. Richards gezeigt hatte (Th. W. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, „Proceed. of the American Academy of Arts and Science", Bd. 35, S. 123 [1899]; „Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 32, S. 321 [1900]; Th. W. Richards und G. W. Heimrod, „Proceed. of the American Academy of Arts and Science", Bd. 37, S. 415 [1902]; „Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 41, S. 302 [1902]), dass dieses Gesetz bei gewöhnlicher Temperatur und in wässeriger Lösung mit einer Genauigkeit des Wertes von 1:20000 des elektrochemischen

Äquivalentes gültig ist, sofern die Elektrolyse von Silber und Kupfer in Betracht kommt.

Bei ihren Versuchen über das elektrochemische Äquivalent im Schmelzflusse wendeten Richards und Stull ein einzelnes Metall, Silber, in zwei aufeinander folgenden, stark voneinander abweichenden Zersetzungszellen zur Abscheidung durch denselben Strom an. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, dass alle denkbaren Nebenreaktionen möglichst eliminiert oder ausgeschlossen waren. Die eine der beiden Zersetzungszellen bestand aus dem von Richards und Heimrod (l. c.) angegebenen porösen Zellcoulombmeter, welches, wie sie gezeigt hatten, übereinstimmende und genaue Resultate liefert. Die andere Zelle war ein genau entsprechend angeordneter Apparat, der mit einer Lösung von Silbernitrat in geschmolzenem Kalium-Natriumnitrat gefüllt war. Sie wurde bei etwa 250° konstant gehalten. Die Mischung von Nitraten hat einen doppelten Vorzug gegenüber reinem Silbernitrat, als Elektrolyten. Einerseits vermindert die verhältnismässig geringe Konzentration des Silbers die Gefahr zufälliger Reduktionen, anderseits ermöglicht das fremde Lösungsmittel die Bestimmung des Betrages von Mutterlauge, der in den abgeschiedenen Kristallen von Silber eingeschlossen ist. Die Lösungstension der Alkalimetalle ist so gross, dass eine Abscheidung derselben in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat vollständig verhindert wird. Obgleich alle drei Nitrate im Zustande grosser Reinheit dargestellt worden waren, zeigte es sich doch als sehr schwierig, die geschmolzene Lösung frei von geringen Mengen fein verteilten Silbers zu erhalten. Um diese hieraus sich ergebende Schwierigkeit zu beseitigen, wurde die geschmolzene Mischung vermöge ihrer eigenen Schwere durch eine Asbestschicht in einem Goochschen Tiegel filtriert, wobei der ganze Apparat in einem Luftbade auf 250° erhitzt wurde. Auf diese Weise wurde eine klare, durchsichtige Schmelze erhalten, die unmittelbar zur Elektrolyse verwendet wurde. Hierbei wurde sie mit einer passend eingerichteten Alkohollampe auf der erforderlichen Temperatur erhalten. Nach Ablauf der jeweils erforderlichen Reaktionszeit wurde der Strom von 0,2 Amp. unterbrochen, die zwei porösen Tonzellen entfernt und die beiden Elektrolyte dekantiert. Jeder Kathodentiegel wurde gründlich abgespült und 15 bis 18 Stunden in Wasser stehend erhalten. Hierauf folgten zwei weitere Waschungen mit Wasser, zwei mit Alkohol und dann eine gründliche Trocknung bei 160°. In den Fällen, wo eine Spur von metallischem Silber in der dekantierten Flüssigkeit gefunden wurde,

wurde dieselbe sorgfältig in einem Goochschen Tiegel gesammelt, gut gewaschen und gewogen. Da alle aus den Lösungen abgeschiedenen Kristalle etwas eingeschlossene Mutterlauge in unzulänglichen Hohlräumen versteckt enthalten, wurde das aus der Schmelze abgeschiedene Silber auf die Anwesenheit von Kalium und Natriumnitrat untersucht und eine entsprechende Korrektur an den Resultaten angebracht. Die vorläufigen Versuche ergaben schon ein Resultat von im Mittel 1 : 10000 des Silbergewichtes. Die definitiven Versuche wurden in einem Dunkelzimmer durchgeführt und jeder Staub sorgfältig ausgeschlossen. Die Korrekturen wurden noch sorgfältiger bestimmt und alle Wägungen nach der Substitutionsmethode an einer genauen Wage mit geeichten Gewichten vorgenommen und überhaupt alle bei Atomgewichtsbestimmung erforderlichen Vorsichten angewendet. Die definitiven Resultate sind folgende.

Silber, abgeschieden bei 260°		Silber, abgeschieden bei 20°	Differenz	
beobachtet	korrigiert	korrigiert	Milligramm	Prozent
1,14958 g	1,14919 g	1,14416 g	0,03	0,030
1,12264 „	1,12195 „	1,12185 „	0,10	0,009
1,10242 „	1,10200 „	1,10198 „	0,02	0,002
			Mittel	0,005 %

Die grösste Differenz ist 0,1 mg, was den Versuchsfehlern entspricht, die mittlere Differenz ist 1 : 20000.

Hiernach ist das Faradaysche Gesetz auch bei geschmolzenen Salzen ein vollständig streng gültiges Naturgesetz.

16. Elektrolyse von Gemischen: Fraktionierte Elektrolyse geschmolzener Salze.

Aus Mischungen geschmolzener Salze lassen sich verschiedene Schwermetalle durch fraktionierte Elektrolyse der Reihe nach gewinnen, wie R. Lorenz („Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 10, S. 78 [1895]; „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 2, S. 318 [1895]) zuerst gezeigt hat.

Trennung von Blei und Zink durch fraktionierte Elektrolyse der geschmolzenen Chloride.

In einem V-förmigen Röhrchen wurde Chlorzink eingeschmolzen, hierauf Bleichlorid zugefügt. Nachdem der Entwässerungsprozess über der Gasflamme beendet war, wurde der Strom geschlossen. Erneutes Schäumen an den Elektroden deutet darauf, dass der Elektrolyt noch nicht wasserfrei war. Die Gasentwicklung lässt bald nach und die Metallabscheidung beginnt. Nach 40 Minuten, während

welcher die Stromstärke 0,5 Amp. betragen hatte, wurde die Elektrolyse abgebrochen, der Elektrolyt in ein anderes Röhrchen übergegossen und der Regulus gewonnen.

Fraktion 1. Der Regulus wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und analysiert. Er enthielt 97,35 % Blei, 1,30 % Zink, und ausserdem 1,35 % Kadmium, welche offenbar durch eine Verunreinigung der Materialien hineingeraten waren.

Fraktion 2. Das Übergegossene wurde abermals elektrolysiert. Die Stromstärke betrug während 10 Minuten 2 Amp., während weiterer 25 Minuten 3 Amp. Der Elektrolyt wurde dann abermals in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der Regulus enthielt 84,54 % Zink, 14,71 % Blei, 0,62 % Kadmium.

Fraktion 3. Das Übergegossene wurde weiter elektrolysiert. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der Regulus enthielt 1,30 % Blei, 96,15 % Zink und 2,55 % Kadmium. Das Kadmium hat wieder zugenommen, es scheint also unregelmässig auszufallen. Hingegen ist die Zunahme des Zinks bereits beträchtlich, das Blei ist aber fast völlig ausgefällt.

Fraktion 4. Der übergegossene Elektrolyt enthält, wie aus der vorstehenden Analyse ersichtlich, jedenfalls nicht mehr viel Blei und besteht vielleicht jetzt schon aus reinem Chlorzink. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 2 Amp. Der Regulus enthielt 1,23 % Blei, 97,30 % Zink und 1,37 % Kadmium. Der Elektrolyt war also immer noch blei- und kadmiumhaltig gewesen.

Fraktion 5. Dauer des Stromschlusses 40 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der erhaltene Regulus ist reines Zink. Es gelang nicht, in demselben fremde Metalle nachzuweisen. Bemerkenswert ist, dass mit dem Blei gleichzeitig auch das Kadmium verschwunden war. Der Elektrolyt ist jetzt reines Chlorzink, die folgende

Fraktion 6 ergab daher ebenfalls bei der Elektrolyse einen Regulus von reinem Zink. Dauer der Elektrolyse 30 Minuten. Stromstärke 4 Amp.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

	Ampèreminuten vom Beginn der Elektrolyse an gerechnet	Regulus		
		Pb	*Cd*	*Zn*
Fraktion 1	20	97,34	1,35	1,30
„ 2	115	14,71	0,62	84,54
„ 3	175	1,30	2,55	96,15
„ 4	215	1,23	1,37	97,30
„ 5	335	0,00	0,00	100,0
„ 6	455	0,00	0,00	100,0

Hiernach sind die folgenden Kurven gezeichnet (Fig. 23).

Wie man sieht, gelingt es auf diese Weise, völlig reines Chlorzink darzustellen, welches bei der Elektrolyse reines Zink liefern muss. Der Aufstieg der Zinkkurve, sowie der Abfall der Bleikurve hängen ohne Zweifel mit der Klemmenspannung zusammen, auf die jedoch bei diesen Versuchen kein Augenmerk gerichtet wurde. Das so erhaltene Zink besitzt die augenfälligen Eigenschaften des reinen Zinks. Es erstarrt zu einer prachtvoll silberweissen Kugel von leb-

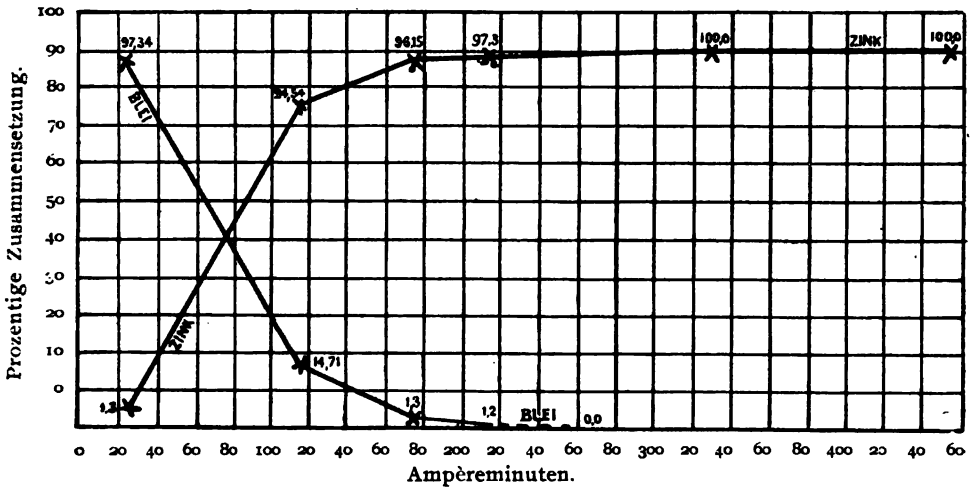


Fig. 23. Fraktionierte Trennung von Blei und Zink.

haftem Glanze, die Oberfläche derselben zu wohlgeordneten sechsseitigen Tafeln (siehe Teil I, S. 136, „Zink“).

Trennung von Blei, Silber und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride.

In dem **V**-Rohre wurde Chlorzink eingeschmolzen. Nachdem es hierin entwässert war, wurde Chlorblei hinzugefügt, das bei seiner Auflösung eine abermalige weitere Entwässerung des Chlorzinks hervorruft. Nachdem dieselbe vorüber ist, wurde Chlorsilber hinzugefügt, dasselbe löst sich leicht und glatt in dem Schmelzflusse auf.

Fraktion 1. Es wurde jetzt der Strom geschlossen. Unter gleichzeitigem Schäumen an beiden Elektroden scheidet sich an der Kathode ein schwammförmiges kristallisiertes Metall ab. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten. Stromstärke 0,25 Amp. Das Metall lässt sich mit der Elektrode aus dem Elektrolyten herausziehen und von derselben abstreifen.

Das Metall stellte nach dem Waschen mit Wasser eine ungeschmolzene, weisslich metallglänzende Masse vor. Die Menge derselben war sehr gering und die Analyse daher schwierig durchzuführen. Das Produkt enthielt Chlorsilber, wohl durch mechanischen Einschluss in den Silberdendriten, und zwar 19,4 %, ferner enthielt es 60,6 % metallisches Silber, 7,5 % Zink und etwas Blei. Zieht man hieraus die Summe = 87,5 %, so würde ein Rest 12,5 % verbleiben, von dem ein Teil auf das Blei zu rechnen ist, ein anderer auf Verunreinigungen, die von dem Abstreifen der Elektrode herrühren, und ein dritter endlich wahrscheinlich einem Verluste bei der Bestimmung des vorhandenen Chlorsilbers entspricht.

Fraktion 2. Nachdem die Elektrode wieder eingesenkt worden war, wurde die Elektrolyse fortgesetzt. Dauer derselben 10 Minuten. Stromstärke 0,25 Amp. Der Entwässerungsprozess des Elektrolyten ist noch nicht beendet, gleichzeitig scheidet sich abermals schwammförmiges Metall an der Kathode ab. Dasselbe wurde abermals durch Herausnahme und Abstreifen der Elektrode entfernt. Diese Analyse war wiederum wegen der geringen Menge sehr erschwert. Es ergab sich 80,5 % metallisches Silber, 7,0 % Zink, 2,35 % Chlorsilber, 8,12 % Blei. Der Chlorsilbergehalt dieser Fraktion ist entschieden geringer geworden, dafür der Gehalt an metallischem Silber grösser. Der Gehalt an Zink und Blei scheint gleich geblieben zu sein. Es ist sehr bemerkenswert, dass diese Fraktionen so viel Zink enthalten.

Fraktion 3. Die Kathode wurde abermals eingesenkt. Bei Stromschluss zeigte sich der Elektrolyt immer noch nicht ganz entwässert, die Gasentwicklung erreicht jedoch während dieser Fraktion ihr Ende. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten; Stromstärke 0,25 Amp. Das ausgeschiedene Metall nimmt an der Kathode jetzt die Form kristallinischer baumförmiger Aggregate an und haftet gut an derselben. Die Kathode wurde herausgehoben und der geringe Niederschlag nach dem Waschen analysiert. Es wurde gefunden 80 % Silber, etwa 14 % Zink, ferner Blei und noch etwas Chlorsilber, dessen Menge fast endgültig verschwunden ist.

Fraktion 4. Nachdem die Kathode wieder eingesenkt worden war, zeigte sich nach Stromschluss eine schwache Gasentwicklung an derselben, die bald wieder verschwand. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten. Stromstärke 0,5 Amp. Das sich bei Stromschluss abscheidende Metall ist jetzt halbflüssig-halbkristallinisch und fühlt sich, mit der Elektrode umgerührt, wie ein zähes Amalgam an. Erwärmt man den Elektrolyten stärker, so wird es völlig flüssig und erstarrt jedoch wieder halbflüssig bei geringer Abkühlung.

Es gelang mittels der Kathode, den erstarrten Regulus aus dem geschmolzenen Bade herauszuholen. Er enthielt 0,56 % Chlorsilber, 0,97 % Silber, 97,63 % Blei und 0,60 % Zink. Bemerkenswert ist, dass der Elektrolyt hiernach schon fast entsilbert ist und dass gleichzeitig die Abscheidung von Zink in starker Weise nachgelassen hat, während gleichzeitig die normale Abscheidung von Blei begonnen hat.

Fraktion 5. Die Kathode wurde wiederum eingesenkt. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 0,75 Amp. Es scheidet sich abermals ein halbflüssiges Amalgam ab. Bei Wegnahme der Flamme erstarrt es unter dem noch flüssigen Elektrolyten. Es gelang abermals, es mittels der Kathode herauszuholen. Hier bildet es dann einen wohlgeflossenen und erstarrten Metallregulus. Er enthielt 96,96 % Blei, 0,49 % Silber und 2,5 % Zink.

Fraktion 6. Die Elektrolyse wurde nunmehr während 20 Minuten mit 1 Amp. und während weiterer 20 Minuten mit 2,5 Amp. fortgesetzt. Das Metall scheidet sich jetzt bereits als wohlgeschmolzener Regulus ab. Es gelang abermals, denselben erstarren zu lassen und mit der Kathode herauszunehmen. Er enthielt 49,00 % Zink, 50,75 % Blei und 0,40 % Silber. Bemerkenswert ist, dass er immer noch silberhaltig ist, während die Zinkausbringung schon im vollen Gange ist. Doch rührt der Silbergehalt ohne Zweifel aus den Anfangsstadien dieser langen Fraktionsepoche her und ebenso der hohe Zinkgehalt von dem Endstadium. Es war bei der Beobachtung des Fortganges der Elektrolyse deutlich zu erkennen, dass die Bleiabscheidung im wesentlichen beendet war, während gleichzeitig die Zunahme der Zinkabscheidung sichtbar wurde. Man konnte namentlich gegen Ende der Operation sehen, wie die herabfallenden Metalltropfen eine verschiedene Beschaffenheit mit dem im Sumpfe vorhandenen Metall zeigten und sich in diesem allmählich auflösten.

Fraktion 7. Dauer des Stromschlusses 25 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der Regulus liess sich mit der Kathode entfernen. Er enthielt 2,51 % Blei und 98,01 % Zink. Letztere Bestimmung ist etwas zu hoch ausgefallen. Silber konnte nicht nachgewiesen werden. Während der Elektrolyt also noch bleihaltig gewesen war, war er doch schon entsilbert.

Fraktion 8. Dauer des Stromschlusses 40 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Es gelang nicht, den Regulus zu entfernen, der Elektrolyt wurde in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der

Regulus hatte bereits äusserlich das charakteristische und unverkennbare Aussehen des reinen Zinks. In der Tat konnten fremde Metalle in demselben nicht nachgewiesen werden.

Fraktion 9. Während der Dauer von 25 Minuten betrug die Stromstärke 2 Amp., während weiterer 20 Minuten 2,5 Amp. Der Regulus bestand aus reinem Zink.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

	Ampèreminuten vom Beginn ab	Regulus			
		Ag	*Pb*	*Zn*	(*AgCl*)
Fraktion 1	2,5	60,6	ca. 8,0	7,5	19,4
„ 2	5,0	80,5	8,15	7,0	2,35
„ 3	7,5	80,0	ca. 5,0	14,0	Spur
„ 4	12,5	0,97	97,63	0,60	0,56
„ 5	27,5	0,49	96,96	2,5	—
„ 6	97,5	0,40	50,57	49,00	—
„ 7	172,5	0,00	2,51	98,01	—
„ 8	290,5	0,00	0,00	100,0	—
„ 9	390,5	0,00	0,00	100,0	—

Fig. 24 ist hiernach gezeichnet.

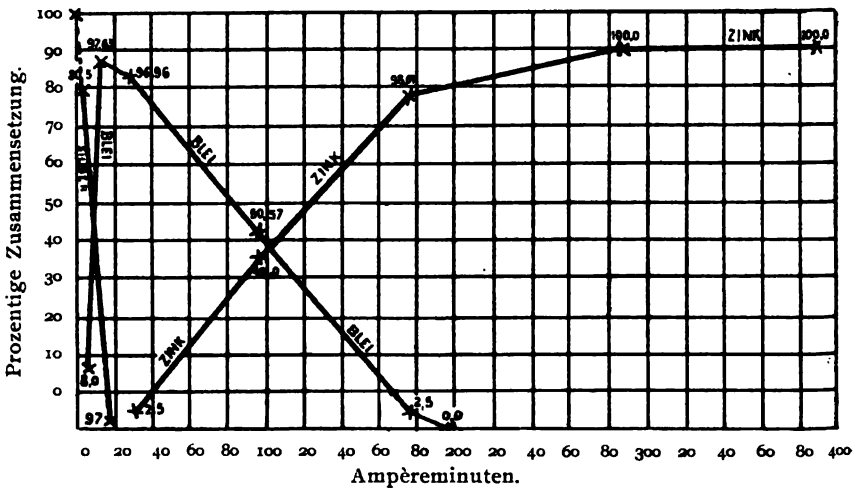


Fig. 24. Fraktionierte Trennung von Blei, Silber und Zink.

Das Resultat dieses Versuches ist zunächst, dass sich geschmolzenes Chlorzink, das sowohl Chlorblei als auch Chlorsilber enthält, elektrolytisch sowohl entbleien als auch entsilbern lässt, und zwar so vollständig, dass es nachher reines Zink liefert. Bei den eingehaltenen Bedingungen ist allerdings die Entsilberung von der Entbleiung nicht zu trennen gewesen, beide Metalle fallen mehr oder minder gleichzeitig aus, wenn auch die

ersten Fraktionen silberreicher und bleiärmer sind. Merkwürdig ist, dass in den ersten Fraktionen zunächst das Zink mit dem Silber vor oder gleichzeitig mit dem Blei ausfällt, dass dies Metall dann während der eigentlichen Bleifällung (Fraktion 4) wieder verschwindet, um dann, wenn die Bleifällung abnimmt, wieder aufzutauchen, bis schliesslich der ganze Vorgang in die Zinkfällung allmählich übergeht.

Trennung von Silber und Zink durch fraktionierte elektrolytische Fällung ihrer geschmolzenen Chloride bei Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Blei.

In dem V-Röhrchen wurde Chlorzink bis zur Entwässerung eingeschmolzen, hierauf Chlorsilber zugefügt, das sich leicht darin auflöst, und schliesslich ein Stück metallisches Blei. Das Blei schmolz und sammelte sich im Sumpfe des Röhrchens an. Es ist eine Reaktion zwischen dem geschmolzenen Metall und dem Elektrolyten (Abscheidung von metallischem Silber, das sich in dem Bleiregulus auflöst) deutlich wahrnehmbar.

Fraktion 1. Eine Probe des ursprünglich zugefügten Bleies ergab bei der Analyse 99,56 % Blei.

Fraktion 2. Der Strom betrug während 15 Minuten 0,5 Amp. und während weiterer 30 Minuten 2,5 Amp. Nach der Elektrolyse wurde der flüssige Inhalt in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der so gewonnene Regulus enthielt 5,96 % Silber, 5,50 % Zink, 88,42 % Blei. Bemerkenswert ist, dass der Regulus zinkhaltig geworden ist.

Fraktion 3. Dauer des Stromschlusses 60 Minuten. Stromstärke 2,5 Amp. Der Regulus enthielt 98,84 % Zink, 0,99 % Blei. Er war silberfrei. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

	Gefunden		
	Ag	*Zn*	*Pb*
Fraktion 1	—	—	99,56
„ 2	5,96	5,50	88,42
„ 3	0,00	98,84	0,99

Der Elektrolyt war somit in der vorigen Periode vollständig entsilbert worden und wäre auch von Blei befreit gewesen, wenn sie von etwas längerer Dauer gewesen wäre. Als Gegenstück zu diesem Versuche dient der folgende, bei welchem als geschmolzene Kathode Zink angewendet wurde.

Trennung von Silber und Zink durch fraktionierte elektrolytische Fällung ihrer geschmolzenen Chloride bei Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Zink.

Der Versuch wurde genau wie der vorhergehende ausgeführt. In das V-Röhrchen wurde Chlorzink mit Chlorsilber eingeschmolzen und dem Gemenge ein Stückchen metallisches Zink zugefügt.

Fraktion 1. Noch ehe das Zink schmilzt, umgibt es sich mit prachtvollen baumförmigen Aggregaten von metallischem Silber, die sich beim Schmelzen des Metalles sofort in demselben auflösen. Nach Verlauf von einer Stunde wurde die geschmolzene Masse in ein anderes Röhrchen umgegossen. Eine Einwirkung des Stromes hat bei diesem Versuch nicht stattgefunden. Die Analyse des Regulus ergab 90,83 % Zink, 4,81 % Silber, 3,86 % Blei.

Fraktion 2. Es wurden nunmehr die Elektroden eingesenkt und die von dem eben beschriebenen Zementationsprozess abgegossene geschmolzene Masse der Elektrolyse unterworfen. Dauer der Einwirkung 110 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der Strom wurde dann unterbrochen und der Elektrolyt in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der erhaltene Regulus enthielt 0,29 % Silber, 0,75 % Blei, 98,34 % Zink. Der Elektrolyt war also noch etwas silberhaltig gewesen, der Zementationsprozess war somit nur bis zu einem Gleichgewichtszustande vorgeschritten.

Fraktion 3. Dauer des Stromschlusses 40 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der erhaltene Regulus war reines Zink. Er enthielt weder Blei, noch Silber.

Trennung von Kupfer und Zink durch fraktionierte elektrolytische Fällung ihrer geschmolzenen Chloride bei Anwendung von geschmolzenem Zink als Kathode.

In dem V-Röhrchen wurde Chlorzink bis zur Entwässerung eingeschmolzen und hierauf kristallisiertes Kupferchlorid eingebracht. Wie schon früher erwähnt, löst sich das Salz unter Entwässerung darin auf. Nachdem dies beendet ist, wird ein Stückchen metallisches Zink eingeworfen.

Fraktion 1. Sobald das Zink in die geschmolzene Masse eingeworfen ist, tritt eine deutlich sichtbare Reaktion ein. Die ursprünglich bernsteingelbe klare Flüssigkeit entfärbt sich, während sich zu gleicher Zeit das Zink aufbläht und Auswüchse erhält, die sich aber nach kurzer Zeit in demselben auflösen. Nach einiger Zeit schwimmt in der Flüssigkeit ein schmutzig-weisser Körper umher. In diesem Zustand ist dann eine weitere Veränderung nicht

zu bemerken. Der weisse Körper ist jedenfalls Kupferchlorür. Die Flüssigkeit wurde nun in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der erhaltene Regulus enthielt 88,84 % Zink, 9,07 % Kupfer und 2,03 % Blei.

Hiernach lässt sich auch das Kupfer aus geschmolzenem Chlorzink durch geschmolzenes Zink zementieren.

Fraktion 2. In die von dem Zementationsprozess (Fraktion 1) abgegossene geschmolzene Masse wurden jetzt die Elektroden eingesenkt und der Strom geschlossen. Dauer der Elektrolyse 30 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt wieder klar. Er wurde abgegossen. Der gewonnene Regulus enthielt 1,5 % Kupfer, 0,04 % Blei und 98,42 % Zink. Wie in den vorigen Fällen war der Zementationsprozess mithin nur bis zu einem Gleichgewichtszustande fortgeschritten, der Strom entfernt dann die letzten Spuren von Kupfer (und das hier als Verunreinigung vorhandene Blei).

Fraktion 3. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der erhaltene Regulus ist reines Zink und erweist sich frei von Kupfer (und Blei).

Die folgende Tabelle enthält die Resultate:

	Regulus		
	Zn	*Cu*	*Pb*
Fraktion 1 (Zementationsprozess)	88,84	9,07	2,03
Fraktion 2 (Elektrolyse)	98,42	1,50	0,04
Fraktion 3		reines Zink	

Trennung von Eisen und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride.

Dieselbe wurde von R. Lorenz und S. Grünauer (S. Grünauer, „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 39, S. 390 [1904]) durchgeführt.

Es wurden zunächst einige Vorversuche angestellt. In einem Zylinderrohr aus schwer schmelzbarem Glas wurde Chlorzink mit einer beliebigen Menge des käuflichen Eisenchloridpulvers zusammengeschmolzen. Es trat sofort hydrolytische Spaltung des zugesetzten Eisenchlorids ein, wobei sich bei der hohen Temperatur das $Fe(OH)_3$ in Eisenoxyd und Wasser zersetzte und die ganze Schmelze tief blutrot gefärbt erschien. Bei der Elektrolyse ergab sich an der Anode nach Stromschluss sofort Chlorentwicklung, während sich gleichzeitig an der Kathode neben Wasserstoff ein an Mächtigkeit immer zunehmender Eisenbaum abschied. Der Eisenbaum wuchs

schliesslich bis zur Anode hinüber und wurde dort vom entweichenden Chlor in Chlorid zurückverwandelt. Von Zinkabscheidung war nichts zu bemerken.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Menge des Eisenzusatzes von vornherein bestimmt. Es sollte eine einprozentige *Fe* enthaltende Chlorzinkschmelze fraktioniert elektrolysiert werden. Das Eisen wurde auf die Weise in den Elektrolyten gebracht, dass ein blank polierter Eisenstab als Anode im **V**-Trog geschaltet wurde, während als Kathode Kohle angewendet wurde. Wird der Strom geschlossen, so geht Eisen in Lösung: durch Wahl von Stromstärke und Zeit lässt sich die Menge des zuzusetzenden Eisens fixieren. Es wurde für die angewandte Chlorzinkmenge mit 3,5 Amp. durch 21,3 Minuten Eisen hineingeschickt, das sind 1,3 g *Fe*. Trotz zweistündiger mit 2 Amp.-Minuten durchgeführter Elektrolyse konnte im gebildeten Eisenschwamm nach sorgfältigem Auskochen mit heissem Wasser kein Zink nachgewiesen werden.

Nunmehr sollte ein weiterer Versuch Aufschluss über den Verlauf dieser Elektrolyse beim Fraktionieren geben. Es wurde wieder eine einprozentige *Fe* enthaltende Schmelze angewendet. Auf 128,7 g $ZnCl_2$ kamen somit 1,3 g *Fe*. Es wurde ein 6 mm dicker Eisenstab mit blanker Oberfläche als Anode im **V**-Trog geschaltet; die Eintauchtiefe betrug 4 cm. Der berechnete Eisenzusatz konnte somit mit 74,75 Amp.-Minuten hineinelektrolysiert werden. Hierauf wurde die Eisenanode durch eine Kohlenanode ersetzt; die verwendeten Elektroden waren 8 mm Kohlen, die Temperatur betrug 600° C., die Stromstärke 2 Amp., die Eintauchtiefe der anodischen Kohle 4 cm. Die Kathoden wurden bei jeder neuen Fraktion erneuert und mit dem nur lose anhaftenden Eisenschwamm, so gut es ging, herausgehoben und in destilliertes Wasser gestellt. Ein Teil des hineinelektrolysierten Eisens geht in den ausgeschiedenen Regulus, der im nachfolgenden ebenfalls analysiert wurde.

Es handelte sich vor allem darum, festzustellen, ob die Eisenfreiheit des Elektrolyten sich allmählich oder sehr präzise einstellt. Die Fraktionierintervalle wurden deshalb entsprechend enge gewählt, um das jeweilige Stadium der Elektrolyse analytisch verfolgen zu können.

Fraktion 1. Elektrolyse durch 60 Amp.-Minuten ergibt nur Eisenschwamm.

Fraktion 2. Elektrolyse durch 60 Amp.-Minuten ergibt nur Eisenschwamm; derselbe haftet nur lose an der Kohlenkathode, so

dass die Entfernung aus dem Elektrolyten mühevoll ist und nur unvollständig gelingt.

Fraktion 3. Erst diese Fraktion gibt einen stark eisenhaltigen Zinkregulus. Er unterscheidet sich von reinem Zink durch weniger lebhaften Glanz im geschmolzenen Zustand. Der Schmelzpunkt der erhaltenen regulinischen Legierung ist unscharf, sie lässt sich nur schwierig aus dem Bade entfernen und zeigt keine Kristallisation.

Es wurden im ganzen noch neun weitere Fraktionen durch je 120 Amp.-Minuten bestimmt; von diesen erwies sich die letzte als

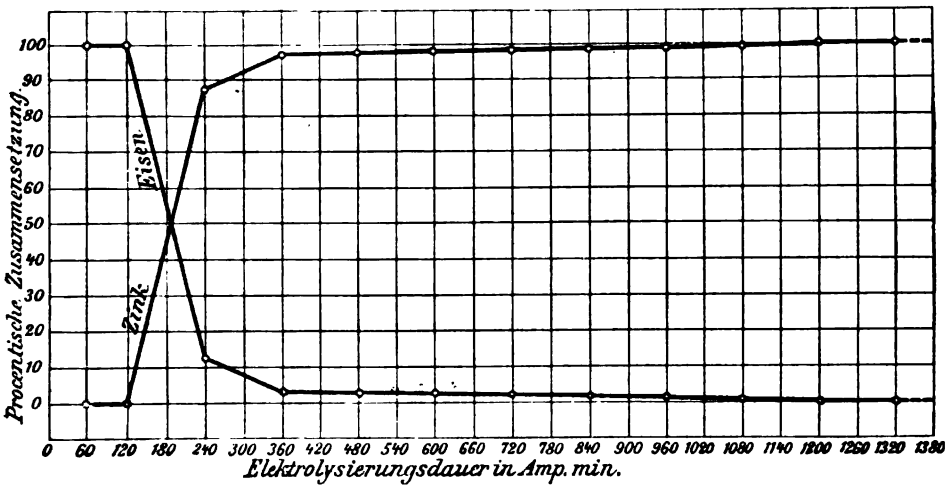


Fig 25. Fraktionierte Trennung von Eisen und Zink.

eisenfrei. Dieselbe war auch bereits sehr schön kristallisiert, was übrigens auch schon von der 9. bis 11. Fraktion gilt. Dabei ist zu bemerken, dass der Eisengehalt von der 8. Fraktion an schon so minimal ist, dass es den Anschein hatte, als wäre derselbe bloss dem Umstande zuzuschreiben, dass der Kathodenschenkel, durch welchen die Entfernung der Reguli mit dem hakenförmigen Glasstab erfolgte, mit angesetztem Eisenoxyd verunreinigt war. Dass hierbei titrierbare Eisenmengen während des Herausziehens der noch sehr heissen Reguli an deren Oberfläche haften bleiben konnten, ist ziemlich wahrscheinlich, trotzdem die Reguli vor der Analyse immer gewissenhaft gereinigt wurden. Eine Abhilfe hierfür war in einfacher Weise nicht möglich.

Die erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Fraktion	Ampèreminuten vom Beginn der Elektrolyse	Regulus	
		Eisen in Prozent	Zink in Prozent
1	60	100,00	0,00
2	120	100,00	0,00
3	240	13,29	86,71
4	360	2,45	97,55
5	480	0,98	99,02
6	600	0,53	99,47
7	720	0,31	99,69
8	840	0,17	99,83
9	960	0,15	99,85
10	1080	0,14	99,86
11	1200	0,08	99,92
12	1320	0,00	100,00

Der Regulus, der sich während des Hineinelektrolysierens des Eisens ausschied, enthielt 3,30 % *Fe*. — Das sich hieraus ergebende Kurvenbild zeigt Fig. 25.

17. Elektrolyse von Gemischen. Einfluss von Zusätzen auf die Stromausbeute.

Dass Zusätze zu einem geschmolzenen elektrolytischen Bade von dem allergrössten Einfluss sein können auf den Verlauf der Elektrolyse und auf die Stromausbeute, ist eine in der Praxis nur zu wohlbekannte Tatsache, die ja auch oft genug Gegenstand von Patenten geworden ist. Mit der Theorie dieser Zusätze ist man kaum an den Anfang gelangt.

1. Eine der wenigen Eigenschaften solcher Zusätze, welche allgemeiner bekannt ist, ist die schmelzpunktserniedrigende Wirkung, welche sie ausüben. In der Tat ist es hierdurch möglich, die Temperatur, bei welcher die Elektrolyse vorgenommen wird, in vielen Fällen herabzusetzen und man erzielt hierbei sehr häufig eine Verbesserung der Stromausbeute. Dies rührt wiederum meist daher, dass, wie oben (siehe S. 14 u. f.) gezeigt, die Metallnebelbildung und die Löslichkeit der Metalle in den Schmelzen bei niederen Temperaturen vermindert sind und dementsprechend der Reststrom auf kleinere Beträge reduziert wird, wozu noch mitwirkt, dass auch die thermischen Wirbelbewegungen und die Verluste durch Verdampfung mit niederer Temperatur verkleinert sind, und endlich spielt die Möglichkeit der Anwendung niederer Temperaturen in der Praxis noch eine wichtige Rolle bei der Konstruktion von Apparaten. Bei Durchsicht von Teil I dieser Monographie wird man sich leicht überzeugen können, dass von dem Prinzip, den Schmelzpunkt von geschmolzenen Elektrolyten durch Zusätze herabzudrücken, bei der Darstellung der

verschiedensten Metalle der ergiebigste Gebrauch gemacht wird. Als derartige Zusätze werden meist die Chloride oder Fluoride der Alkalien und alkalischen Erden gebraucht.

2. Eine weitere Eigenschaft der Zusätze besteht in dem Einfluss, welchen sie auf das spezifische Gewicht der Schmelzen ausüben. Zahlreiche, namentlich leichtere Metalle sind spezifisch oft nahezu ebenso schwer wie die Schmelzen, aus denen sie abgeschieden werden. In diesem Falle werden die abgeschiedenen Metallkugeln vielfach in den Schmelzen schweben bleiben und weder oben, noch unten in den Apparaten sich absetzen. Durch geeignete Zusätze lässt sich dann das spezifische Gewicht der Schmelzen in solchen Fällen so regulieren, dass die Differenz desselben gegen das spezifische Gewicht des Metalles erheblicher wird. Der klassische Fall hierfür ist die Mischung, welche beim Aluminiumprozess in Anwendung kommt (siehe Teil I: „Aluminium"), aber auch viele andere derartige Fälle sind bekannt (vergl. Teil I: „Magnesium, Calcium" u. a.).

3. Eine weitere Wirkung von Zusätzen besteht darin, dass dieselben hydrolytische Spaltungen namentlich von solchen Schmelzen, welche hygroskopisch sind, hintanzuhalten vermögen. Hierdurch wirken sie manchen Störungen der Elektrolyse entgegen. Hierher gehört die Verwendung von Salmiak als Zusatz (siehe Teil I: „Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Zink"), sowie ferner die Verwendung mancher Fluoride (siehe Teil I: „Magnesium, Calcium").

4. Ausser diesen bekannten Eigenschaften spielen die Zusätze aber anscheinend noch eine spezifische Rolle bei der Ausbildung der Stromausbeute. Sie können sowohl reststrombildend, wie reststromverhindernd auftreten. Dass Zusätze reststrombildend wirken können, ist ja in vielen Fällen leicht begreiflich. Zusätze, welche leicht in höhere und niedere Verbindungsstufen übergehen können (siehe S. 33), werden reststrombildend wirken. Ein solcher Fall ist beispielsweise die Elektrolyse von Bleichlorid unter Zusatz von Eisenchlorid. In anderen Fällen, wie z. B. dem Zusatz von Bleioxyd zu Bleichlorid ist nicht vorauszusehen, welche Wirkung eintreten wird. Ein Zusatz von Kaliumchlorid oder Natriumchlorid wirkt reststromverhindernd. Alle diese Fälle seien angeführt:

Elektrolyse eines Gemisches von Bleichlorid und Kaliumchlorid unter Zusatz von Eisenchlorid.

Eine diesbezügliche Versuchsreihe wurde von R. Lorenz und A. Appelberg (A. Appelberg, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 36, S. 36 [1903]) ausgeführt.

Hierzu wurde die eutektische Mischung von $PbCl_2$ und KCl gewählt. Das Eisen wurde in verschiedenen Gewichtsmengen eingeführt, wobei die entsprechenden Bleiausbeuten bestimmt wurden. Das Eisen wurde in der Weise in die Schmelze hereingebracht, dass die Mischung in einem besonderen Rohre mit einer Eisenanode während einer bestimmten Zeit und mit einer bestimmten Stromstärke elektrolysiert wurde. Man liess hierauf die Masse erstarren, nahm den gebildeten Regulus weg und setzte dann die Elektrolyse mit der eisenhaltigen Mischung nach dem Wiedereinschmelzen mit einer Kohlenanode fort. Der ungefähre Gehalt des Eisenchlorids konnte durch die zuerst durchgegangene Strommenge berechnet werden.

Spuren von Eisen haben keine erhebliche Einwirkung auf die Ausbeute. Ein nur geringer Gehalt von Eisen färbt die erstarrte Masse schwach rot. Die Schmelze erscheint bei etwas grösserem Eisengehalt ganz rot bis schwarzrot, die erstarrte Masse braun. Folgende Versuchsreihe zeigt den Einfluss des Eisens auf die Stromausbeute.

Temperatur = 600°. Stromstärke = 1 Amp.
Elektrodenentfernung = 35 mm. Zeit = 40 Minuten.

$FeCl_3$ in Prozent	Ausbeute in Prozent
0	96,3
0,005	95,6
0,03	87,6
0,1	76,8
0,4	70,5
0,8	51,7
1,6	22,3
3,2	19,8

Wie man aus dieser Tabelle sieht, nehmen die Bleiausbeuten mit steigendem Eisengehalt in rapider Weise ab, so dass bei einem Gehalt von etwa 2% Eisenchlorid nur eine Ausbeute von ungefähr 20% erhalten wird.

Elektrolyse eines Gemisches von Bleichlorid und Bleioxyd.

Dieser Fall wurde von R. Lorenz und G. Auerbach (G. Auerbach, „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 28, S. 40 [1901]) untersucht, weil es für viele bei der Elektrolyse von Chlorblei in Betracht kommende Erscheinungen wichtig ist, zu wissen, welchen Einfluss eine eventuelle Beimengung von Bleioxyd zum Elektrolyten hat. Das Bleioxyd löst sich in beträchtlicher Menge in

geschmolzenem Chlorblei unter Bildung einer dunkel gefärbten Flüssigkeit, die das Glas stark angreift. Für die Versuche kam ein Gemenge von 75 % Bleichlorid und 25 % Bleioxyd zur Verwendung. Der elektrolytische Trog war das gewöhnliche **V**-Rohr. Es wurden zwei Versuche angestellt, der eine bei 550°, der andere bei 600°. Die Resultate sind die folgenden:

Temperatur in Grad	Stromausbeute in Prozent	
540	90,9	$J = 1$ Amp.
600	91,8	

Eigentümlich ist, dass während der Elektrolyse keine Chlorentwicklung beobachtet wurde. Die Kohle an der Anode war sehr stark angegriffen. Das entweichende Gas war jedenfalls CO_2, denn auch Sauerstoff war in denselben nur wenig vorhanden, da ein glimmender Span sich nicht mehr in dem entweichenden Gas entzündete. Die Bleireguli waren sehr schlecht zu reinigen, da die Schmelze ausserordentlich fest haftete und auch durch Kochen nicht vollständig entfernt werden konnte. Nach dem Erstarren zeigte die Schmelze eine graue Farbe, die wahrscheinlich von eingeschlossenen Kohleteilchen herrührte.

Aus dem vorliegenden Versuch ist zu ersehen, dass die Stromausbeute an der Kathode nicht beeinflusst wird, an der Anode hingegen in Bezug auf das Chlor ganz wesentlich. Es steht diese Beobachtung in engem Zusammenhang mit den Erscheinungen bei der Elektrolyse von nicht vollständig entwässertem Zinkchlorid (siehe Teil I, Zinkchlorid), und auch hier zeigt sich die Tatsache, dass, während in sauerstofffreien Elektrolyten die Kohlenanode nicht angegriffen wird, eine lebhafte Zerstäubung bei einem Gehalt von Sauerstoff stattfindet (vergl. auch Teil I, die Bemerkungen über den Angriff von Kohlenanoden unter *NaOH* und *KOH*, *KCl* und *NaCl*; ferner in diesem Teil, S. 44).

Stromausbeute bei der Elektrolyse von Mischung von Bleichlorid mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid.

Eine diesbezügliche Untersuchung wurde von R. Lorenz und A. Appelberg (A. Appelberg, „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 36, S. 36 [1903]) ausgeführt.

Dieselbe hat zu der ungemein wichtigen Entdeckung geführt, dass gewisse Zusätze bei der Elektrolyse geschmolzener Salze restromverhindernd wirken können. **Es hat sich nämlich gezeigt, dass Zusätze von Alkalichloriden die Metallnebelbildung in den Schmelzen zurückdrängen können.**

Diese ungemein wichtige Tatsache wurde an Mischungen von Bleichlorid mit Kalium- und Natriumchlorid aufgefunden und des weiteren von R. Lorenz und S. Grünauer (siehe unten) an Mischungen von Zinkchlorid mit Kalium- und Natriumchlorid bestätigt.

Die eutektische Mischung von Bleichlorid mit Kaliumchlorid besteht aus dem äquimolekularen Gemenge. Dieses Salzgemisch wurde zur Elektrolyse verwendet. Da der Schmelzpunkt des Salzgemisches nur etwas über 400° liegt, ist es möglich, hier bei 500° zu elektrolysieren. Folgendes ist das Resultat einer Versuchsserie bei 500°.

Elektrodenentfernung = 35 mm. Zeit = 40 Minuten.
Temperatur = 500°.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute an der Kathode in Prozent
2,0	99,7
1,0	98,9
0,5	97,4
0,1	93,3

Vergleicht man diese Werte mit Ausbeuten, welche unter ganz gleichen Bedingungen, aber bei 600° in dem gleichen Apparate erhalten wurden, so findet man, dass dieselben bedeutend höher liegen. Es könnte also hiernach angenommen werden, dass die Ursache der Erhöhung der Stromausbeute darin zu suchen sei, dass bei niedrigerer Temperatur gearbeitet wurde, bei welcher sich die Metallnebelbildung (siehe S. 78) und der Reststrom vermindern (siehe S. 16). In der Tat ist auch ein Teil der Erhöhung der Ausbeute auf Rechnung dieses Umstandes zu setzen. Allein vergleichende Versuche bei 600° ergeben, dass tatsächlich die Ausbeute durch den Zusatz von Kaliumchlorid in erheblichem Masse geändert, nämlich gesteigert, wird. Dies zeigt folgende Tabelle:

Temperatur = 600°. Elektrodenentfernung = 35 mm.
Zeit = 40 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute mit KCl in Prozent	Ausbeute bei reinem $PbCl_2$ in Prozent
2	99,7	95,3
1	98,9	92,6
0,5	97,4	89,7
0,1	93,3	72,8
0,05	84,4	44,4
0,03	75,4	19,7
0,01	40,6	0,00
0,005	9,7	0,00

Wie ersichtlich, ist der Unterschied in den Stromausbeuten mit und ohne Kaliumchlorid als Zusatz ein sehr grosser und er tritt bei niederen Stromdichten noch schärfer zu Tage als bei höheren. Bei 2 Amp. ist hier sogar die Ausbeute nach dem Faradayschen Gesetz beinahe erfüllt und **dieses ohne Anwendung eines Diaphragmas oder irgend einer sonstigen Trennungsvorrichtung.**

Eine Mischung von 2 Mol Bleichlorid mit 1 Mol Natriumchlorid verhält sich ganz ebenso. Man erhält bei 500° unter oben angegebenen Bedingungen bei

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent
2	99,7
1	98,8

Es sind dies beinahe dieselben Zahlen, wie mit Kaliumchlorid als Zusatz.

Auch im Zylinderrohr (siehe S. 12) tritt die Verbesserung der Stromausbeute durch Zusatz des Alkalisalzes scharf hervor, wie folgende, mit einer Mischung von 2 Mol $PbCl_2$ + 1 Mol $NaCl$ angestellte Versuchsreihe zeigt.

Anodenentfernung vom Boden = 35 mm. Zeit = 40 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute mit $NaCl$ bei 500° in Prozent	Ausbeute reines $PbCl$ bei 600° in Prozent
2	97,3	91,3
1	96,8	87;0
0,5	95,2	79,9
0,1	83,4	59,5

Die bemerkenswerteste Tatsache, welche man bei diesen Versuchen beobachtet, ist, dass **die Bildung der Bleinebel bei Anwendungen von Zusätzen der Alkalichloride zurückgedrängt erscheint.** Hierdurch erklärt sich denn auch ohne weiteres die Erhöhung der Stromausbeute.

Stromausbeute bei der Elektrolyse von Mischungen von Zinkchlorid mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid im Zylindertrog.

Bei Gemischen von Zinkchlorid mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid beobachtet man die gleichen Erscheinungen, wie bei den Gemischen von Bleichlorid mit diesen Alkalisalzen.

Diese Versuche wurden von R. Lorenz und S. Grünauer (S. Grünauer, „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 39, S. 391 [1904]) ausgeführt. Folgendes sind die Resultate:

1 Mol $ZnCl_2$ + 1 Mol KCl. Temperatur = 600°.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute			
	1 Mol $ZnCl_2$ + 1 Mol KCl in Prozent	1 Mol $ZnCl_2$ + 1 Mol $NaCl$ in Prozent	64,6% $ZnCl_2$ + 35,5% $NaCl$ in Prozent	reines $ZnCl_2$ in Prozent
3,0	94,7	89,9	91,2	75,9
2,0	92,1	83,9	89,6	73,9
1,0	77,4	71,7	73,2	67,6
0,5	59,3	55,2	38,9	22,9

Auch bei der Elektrolyse dieser Gemische kann man die Tatsache beobachten, dass die Metallnebelbildung bei der Anwendung der angegebenen Zusätze zurückgeht.

Diese Tatsache ist sowohl für die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze, wie für die Behandlung derselben im Laboratorium und in der Praxis von einer **kaum übersehbaren Tragweite.** Sie eröffnet uns eine ganz neue Anschauung über die Zusätze, deren Wichtigkeit ja von der Praxis längst empirisch erkannt worden ist. Sie weist uns ferner den Weg, die technischen Prozesse zu verbessern, ohne Diaphragmen anwenden zu müssen oder die Apparate sonst umändern zu müssen.

Eine Erklärung für diese Tatsache ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit gefunden. Es kann einerseits ein Ausfällungsprozess der kolloïdalen Metallnebel angenommen werden, eine Löslichkeitserniedrigung oder endlich eine Wirkung der Änderung der spezifischen Gewichte der Schmelze, sowie der Oberflächenspannungen der schwebenden Tröpfchen.

18. Anfänge einer Theorie der Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze: Der quantitative Zusammenhang zwischen Stromausbeute und Stromdichte.

Aus dem im 15. Abschnitt (S. 109) Dargelegten ergibt sich, dass dem Faradayschen Gesetz wenigstens bis zu 230° bei der Elektrolyse geschmolzener Salze eine strenge Gültigkeit zukommt. Anderseits zeigten die im 13. Abschnitt (S. 91) dieses Teiles besprochenen Versuche, dass durch die erreichte Annäherung an das Faradaysche Gesetz, wenn die störenden Umstände der Elektrolyse vermieden werden, ein Schluss darauf gezogen werden konnte, dass diese Störungen bis zu einem gewissen Grade der Genauigkeit erkannt seien und sich experimentell beherrschen lassen. Es konnte daher die Frage aufgeworfen werden, ob es möglich sei, den Zusammenhang der störenden

Ursachen mit den Stromverlusten, wenn auch vielleicht zunächst nur durch eine empirische Formel zum Ausdruck zu bringen. Dieser Aufgabe unterzogen sich R. Lorenz und A. Appelberg (A. Appelberg, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 36, S. 36 [1903]). Sie studierten die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid in Rücksicht auf die Beziehung von Stromdichte zu Stromausbeute.

Der dieser Arbeit zu Grunde liegende Gesichtspunkt ist folgender: Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid scheidet sich an der Kathode geschmolzenes Blei, an der Anode gasförmiges Chlor ab. Gleichzeitig steigen aber von dem Bleiregulus an der Kathode die Bleinebel auf. Würde man nun nach einer gewissen Zeit, nach welcher eine bestimmte Strommenge durch den Elektrolyten hindurchgegangen ist, den geschmolzenen Bleiregulus von der Flüssigkeit bei der Temperatur der Elektrolyse abtrennen und wägen, so wird er sich dem Gewichte nach kleiner ergeben, als er nach dem Faradayschen Gesetz sein müsste; es würde ein gewisser Verlust dadurch aufgetreten sein, dass sich die Bleinebel gebildet haben, wie dies im 5. Abschnitt dieses Teiles dargelegt ist (siehe S. 32). Trennt man aber den Bleiregulus von der Schmelze, nachdem Regulus und Schmelze erstarrt sind, so wird der Verlust an Blei etwas kleiner ausfallen, wie aus dem im 10. Abschnitt dieses Teiles (siehe S. 72) Dargelegten hervorgeht, weil sich ein Teil der Bleinebel beim Abkühlen in der Schmelze herabsenkt und sich wieder mit dem Bleiregulus zu massivem Blei vereinigt. Denken wir uns aber die Elektrolyse mit dem gleichen Bleichlorid wiederholt oder von vornherein mit einem Bleichlorid angestellt, das vorher über Blei umgeschmolzen ist, so stellt sich eine gewisse „Sättigung" der Schmelze mit Blei ein und es würde daher diese Fehlerquelle bis zu einem gewissen Grade eliminiert sein. Nicht so leicht zu eliminieren ist jedoch die „Diffusion" der Bleinebel nach aussen, d. h. jener Bleiverlust, der dadurch entsteht, dass Blei durch den Elektrolyten hindurchgelangt und sich an der Oberfläche der Schmelze kondensiert. Immerhin ist diese Fehlerquelle eine einigermassen konstante, indem bei gleicher Temperatur, gleicher Schichthöhe der Schmelze und gleicher Oberfläche derselben in gleichen Zeiten dieser „Diffusionsverlust" ein ziemlich gleichartiger ist (siehe S. 72). Ein erheblich verschiedenes Bild tritt aber ein, sobald die Elektrolyse in einem Troge vorgenommen wird, in welchem die Bleinebel zur Anode gelangen können. Dort werden sie von dem sich entbindenden Chlorgase aufgezehrt, und es wird Bleichlorid zurückgebildet. Es müssen dann während der Elektrolyse fortwährend neue Bleinebel-

massen von dem Regulus an der Kathode nachgebildet und nachgeliefert werden und es entsteht eine dauernde Verlustquelle an Blei, die gegenüber den vorher besprochenen Verlustquellen von sehr viel höherer Grössenordnung ist (Reststrom, siehe S. 35). Während nun die ersteren Verlustquellen unter Umständen verhältnismässig klein und bei vergleichsweisen Versuchen von ähnlicher Grösse und einigermassen konstant sind, so entstand die Frage, ob gemäss diesem beschriebenen Mechanismus der Stromverluste diejenigen Teile desselben, welche durch die Wiedervereinigung der Bleinebel mit dem Anodengase hervorgerufen werden, entweder ebenfalls konstant sein würden oder ob sie z. B. von der Geschwindigkeit abhängen, mit welcher an der Anode Chlorgas entwickelt wird (Stromstärke). Wenn die Wiedervereinigungsgeschwindigkeit sich einigermassen unabhängig von der Stromstärke ergäbe, so würde mit wachsender Stromstärke bei der Elektrolyse in einem solchen System folgendes Phänomen zu Tage treten. Mit wachsender Stromstärke wird in der Zeiteinheit sowohl an der Kathode mehr Blei, als an der Anode mehr Chlor abgeschieden. Nun sei aber die Geschwindigkeit der Rückbildung von Bleichlorid die gleiche, daher müsste mit wachsender Stromstärke (Stromdichte) die Ausbeute steigen, weil die Abscheidungsgeschwindigkeit die Rückbildungsgeschwindigkeit mehr und mehr überwiegen wird.

Dies letztere entspricht nun den tatsächlichen Beobachtungen (siehe S. 27). Der hier dargelegte Mechanismus der Stromverluste bei wechselnder Stromdichte ist aber verhältnismässig so einfach und durchsichtig, dass er sich leicht auch rechnerisch bis zu einem gewissen Grade übersehen lässt, und es lag daher die Möglichkeit vor, ihn durch genaue Untersuchungen in diesem Sinne quantitativ zu prüfen (siehe nebenstehende Tabelle S. 131).

Bei niedrigen Stromdichten ist eine Änderung der Stromstärke von grossem Einfluss auf die Stromausbeute. 0,05 Amp. war die niedrigste Stromstärke, bei welcher man arbeiten konnte, denn schon hier war der Bleiregulus so klein — er betrug nur etwa 15 mg —, dass die Genauigkeit der Bestimmung nicht gross sein dürfte.

Ausserdem werden die Bestimmungen bei kleinen Stromdichten dadurch ungenau, dass das abgeschiedene Blei sich nicht in einem Regulus, sondern oft in mehreren Stückchen ansammelt.

Extrapoliert man die erhaltene Kurve, so geht sie nicht durch den Nullpunkt, sondern schneidet die Abszissenachse bei ungefähr 0,02 Amp. Es bedeutet dies, dass bei einer Stromstärke von 0,02 Amp. kein Blei erhalten wird, d. h. dass bei dieser Stromdichte

Versuche im V-Rohr.

Ausbeutebestimmungen an der Kathode.

Temperatur = 600°. Elektrodenabstand = 35 mm.

Zeit = 40 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
2	94,6		
	95,7	95,3	5,30
	95,5		
1	92,3		
	91,6	92,6	3,40
	93,8		
0,5	92,7		
	89,7	89,7	2,35
	86,7		
0,3	87,3		
	79,7	84,1	1,85
	85,2		
0,1	72,0		
	76,5	72,8	1,43
	69,9		
0,05	47,9		
	48,6	44,4	0,90
	36,6		
0,03	19,7	19,7	0,68

die Verluste, sowohl diejenigen, welche durch den Reststrom, als auch durch Abdampfung des Bleies aus der Schmelze verursacht sind, gleich gross sind, wie das durch die Elektrolyse abgeschiedene Blei. Hieraus wird natürlich der Schluss zu ziehen sein, dass bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei immer eine Minimalstromstärke vorhanden sein muss, um überhaupt eine Ausbeute zu bekommen. Immerhin ist diese Minimalstromstärke nicht für alle Versuchsanordnungen die gleiche, sondern sie wird kleiner, je günstiger die Bedingungen für die Stromausbeute sind, und umgekehrt.

Der innere Widerstand des elektrolytischen Troges schwankte nur zwischen 2,0 bis 2,1 Ohm. Die Klemmenspannung war bei Stromstärken bis 0,3 Amp. von Anfang der Elektrolyse an konstant, schwankte nur bisweilen etwas hin und her infolge Störungen im elektrolytischen Troge. Bei 0,3 Amp. und darunter dauerte es eine gewisse Zeit, ehe die Spannung das Maximum erreicht hatte. Bei den Stromstärken von 0,05 und 0,03 wurde das Polarisationsmaximum in der Zeit der Elektrolyse nicht erreicht. Trägt man in einer Kurventafel die Klemmenspannung ein, so findet man, dass sie auf einem

Abstand von etwa 0,6 Volt die Abszissenachse schneidet, d. h. bei einer Klemmenspannung von 0,6 Volt und einem Widerstand von 2,0 Ohm, d. i. bei einer Polarisation von 0,56 Volt, wird die Stromausbeute gleich Null. Dieser Wert entspricht der Minimalstromstärke von 0,02 Amp. und ist nur gültig unter den hier befolgten experimentellen Bedingungen. Man kann also hier von einer Minimalspannung sprechen unter welcher keine Ausbeute zu erhalten ist. Diese Minimalspannung wechselt nach den Versuchsbedingungen und ist nicht mit einer Zersetzungsspannung zu verwechseln.

Eine zweite Versuchsreihe, bei der, um mit grösseren Quantitäten arbeiten zu können und gleichzeitig zu sehen, ob die Ausbeuten von der Zeit abhängig sind, die Elektrolysierdauer 160 Minuten betrug, ergab unter ganz denselben Bedingungen:

Temperatur = 600°. Elektrodenentfernung = 35 mm.
Zeit = 160 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
2	93,1 95,2	94,2	5,60
1	91,4 92,7	92,1	3,40
0,5	91,2 90,6	90,9	2.35
0,3	89,7 89,2	89,5	1,94
0,2	74,2 79,8	77,0	1,70
0,1	66,2 62,4	64,3	1,44
0,05	40,6 42,7	41,6	0,83
0,03	14,5 17,2	15,8	0,58

Ausserdem wurden zwei Versuche bei 0,01 Amp. ausgeführt, aber kein Regulus konnte bei diesen Versuchen erhalten werden. Trägt man diese Werte und die vorher erhaltene Kurve in eine Kurventafel ein, so findet man, dass bei den höheren Stromdichten die beiden Kurven sich nahezu decken, dagegen weichen sie voneinander ab da, wo sie sich hauptsächlich krümmen, und decken sich wieder im Gebiete der niederen Stromdichten. Es ist dies wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen. Eine weitere Versuchsreihe, bei niedrigen Stromdichten ausgeführt, wobei stets neues über Blei

geschmolzenes Chlorblei verwendet wurde, ergab unter, im übrigen gleichen Bedingungen:

Temperatur = 600°. Elektrodenentfernung = 35 mm.
Zeit = 160 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
0,3	85,8 81,9	83,8	1,90
0,1	74,9 77,9	76,4	1,43
0,03	65,6 65,0	65,2	0,84
0,05	53,3 52,6	53,0	0,57
0,02	39,9 42,3	41,1	0,49
0,01	2,0 0,0	1,0	0,45

Bei dem ersten Versuche bei 0,01 Amp. wurde ein sehr kleiner Regulus, dessen Gewicht nur 2 mg betrug, erhalten; bei einem zweiten Versuche konnte gar kein Regulus beobachtet werden. Die erhaltenen Mittelwerte liegen — der Wert bei 0,3 Amp. ausgenommen — höher als die entsprechenden Werte in der vorigen Reihe.

Eine Kontrolle bei allen diesen Versuchen ist, dass der Bleiverlust, in Gramm ausgedrückt, bei einer höheren Stromdichte grösser sein muss, als der Verlust bei einer niedrigeren Stromdichte. Ist dies nicht der Fall, so müssen irgendwelche Unregelmässigkeiten vorhanden gewesen sein. Vergleicht man die letzte Reihe in dieser Hinsicht mit den entsprechenden Werten von der vorigen Reihe, so ergibt sich das Folgende:

Reihe I.		Reihe II.	
Stromstärke in Ampère	Verlust in Gramm	Stromstärke in Ampère	Verlust in Gramm
0,5	0,4668	0,5	0,4668
0,3	0,3368	0,3	0,5108
0,2	0,4939	0,2	—
0,1	0,3875	0,1	0,2644
0,05	0,2560	0,05	0,1900
0,03	0,2667	0,03	0,1721
0,02	—	0,02	0,1262
0,01	0,0991	0,01	0,0991

Unter Verlust ist hier die Differenz zwischen der nach dem Faradayschen Gesetze berechneten Menge und der gefundenen angegeben.

Der Wert bei 0,5 Amp. ist in der Reihe II derselbe wie in Reihe I angenommen.

Wie man sieht, verhalten sich die Verluste in der Reihe I ziemlich unregelmässig, dagegen in der Reihe II geht es deutlich hervor, wie der Bleiverlust mit sinkender Stromstärke abnimmt. Zwar scheint der Wert bei 0,3 Amp. aus Reihe II etwas zu hoch zu sein und dürfte der Mittelwert aus beiden Reihen, d. h. 0,4238 entsprechend einer Stromausbeute von 86,7 % als richtiger betrachtet werden. Trägt man so mit dieser Korrektion die letzte Reihe in die Kurventafel ein, so bekommt man ein Kurvenbild, das im Gegensatz zu dem vorigen recht regelmässig verläuft.

Wenn man hier wie vorher die Kurve extrapoliert, erhält man bei dem Schnittpunkt der Abszissenachse die Stromstärke, bei welcher die Ausbeute gleich Null wird, in diesem Falle ungefähr 0,01 Amp. Um die entsprechende Minimalspannung zu finden, trägt man die Ausbeuten nach der Elektrodenspannung ein.

Man bekommt dann eine Spannung von ungefähr 0,45 Volt, oder nach Abzug des Gliedes $i \cdot w$ die Polarisation von 0,43 Volt.

Es dürfte noch einmal betont werden, dass die Werte der Minimalstromstärken und Minimalspannungen keine allgemein gültige Bedeutung haben und von den Versuchsbedingungen abhängen. Im Gegensatz hierzu steht die Exaktheit, mit welcher sich die Polarisation von etwa 1,25 Volt unabhängig von den Versuchsbedingungen bei den hohen Stromdichten einstellt.

Ausbeutebestimmungen an der Anode.

Da, besonders bei niedrigen Stromdichten, die Ausbeuten an der Kathode nicht nur von dem Teile des Reststromes, der durch Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Substanzen entsteht, sondern auch von der Abdampfung des Bleies aus der Schmelze und dem Zurückbleiben des Bleinebels in der Schmelze nach beendeter Operation („Löslichkeit“, siehe S. 72) abhängt, so war es von besonderem Interesse, zu wissen, wie die Funktion der Stromausbeute von der Stromdichte an der Anode beschaffen sei. Es wäre denkbar, dass hier Ausbeuten bei relativ niedrigen Stromstärken erhalten würden, da die Löslichkeit des Chlors in der Schmelze gering ist und ein analoger Verlust, wie die Abdampfung des Bleies, hier nicht stattfindet, so dass also nur der Reststromverlust durch Wiedervereinigung in Betracht kommt.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie früher beschrieben (siehe S. 81).

Temperatur = 600°. Elektrodenentfernung = 35 mm.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
2	95,3		
	94,9	95,1	6,30
1	92,1		
	92,9	92,4	3,80
	92,3		
0,5	87,3		
	88,6	88,5	2,55
	89,6		
0,3	79,4		
	81,0	79,9	2,02
	79,2		
0,1	61,1		
	66,9	66,1	1,51
	70,4		
0,05	52,2		
	51,7	52,9	1,40
	54,8		
0,03	37,9		
	39,6	39,4	1,34
	40,8		

Aus dem Vergleich dieser Zahlen mit den an der Kathode erhaltenen geht hervor, dass bei höheren Stromdichten beinahe dieselben Werte herauskommen, dagegen bei niedrigen Stromdichten die Ausbeuten in regelloser Weise voneinander differieren. Die Erklärung hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass die Bedingungen, unter welchen die Kurven aufgenommen sind, für die Anode und Kathode nicht ganz dieselben sind. Der Unterschied liegt in folgendem: Bei der Bestimmung der Bleiausbeute ist die Anode von vornherein nicht mit Chlor gesättigt, bei der Bestimmung der Chlorausbeute ist infolge der vorangegangenen Elektrolyse dies der Fall. Infolgedessen befinden sich die Anoden bei beiden Versuchsreihen in verschiedenen Zuständen, die bei den niedrigeren Stromdichten das Resultat besonders stark beeinflussen werden. Die tatsächlich vorhandene Verschiedenheit in den Zuständen der Anoden ist wahrnehmbar an der Grösse der Polarisation, welche bei den Bestimmungen der Bleiausbeute einerseits und der Chlorausbeute anderseits bei den Versuchen gemessen werden. Die Polarisation ist nämlich in letzterem Falle infolge der gewählten Versuchsbedingungen fast unabhängig von der Stromstärke, im

ersteren Falle aber bei den kleineren Stromdichten davon abhängig. Dies liegt daran, dass bei der Chlorbestimmung der Gasraum vollständig mit Chlor gefüllt ist und solcherart eine regelrechte Gaselektrode gebildet ist. Auch wenn der Strom ausgeschaltet ist, zeigt infolgedessen das Voltmeter lange Zeit eine Spannung von etwa 1,25 Volt an.

Versuche im Zylinderrohr.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, wie die Stromausbeuten in einem **V**-Rohr bei verschiedenen Stromdichten sich verhalten. Dagegen ist es nicht sofort klar, ob dasselbe Resultat auch in einem anderen Apparat erhalten wird. Um dies zu untersuchen, lag es nahe, die Verhältnisse in dem zylinderförmigen Troge (siehe S. 11) zu studieren.

Der elektrolytische Trog war ein gewöhnliches, schwer schmelzbares Rohr, das an einem Ende zugeschmolzen war. Die Neigung des Rohres war etwa 50° gegen die Ebene des Tisches. Die Rohrweite war 18 bis 19 mm. Die Elektroden wurden bei diesen Versuchen so eingestellt, dass sowohl die Anode, als die Kathode 50 mm vom Boden des Rohres entfernt waren. Die angewandte Bleimasse betrug 120 g.

Die Temperatur war 600°, Elektrolysierzeit = 40 Minuten.

Zuerst wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, wobei die Anode an der oberen Seite des schief stehenden Rohres sich befand, und dann eine andere, wo die Kathode und die Anode umgetauscht waren.

Die nachstehenden Tabellen zeigen die erhaltenen Werte.

Anode an der oberen Seite des Rohres.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
2	91,8 90,8	91,3	4,35
1	88,3 85,7	87,0	2,88
0,5	80,6 79,2	79,9	2,04
0,3	76,3 74,6	75,5	1,70
0,1	60,4 58,6	59,5	1,40
0,05	42,4 42,8	42,6	0,87

Kathode an der oberen Seite des Rohres.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
2	86,3 87,0	86,7	4,50
1	80,5 80,0	80,3	2,95
0,5	72,4 71,2	71,8	2,18
0,3	57,9 55,2	56,6	1,65
0,1	36,0 36,0	36,0	0,85
0,05	16,9 17,7	17,3	0,76

Die Versuchsreihen zeigen, dass die Stromausbeuten auch in diesem Troge mit sinkender Stromdichte abnehmen, und zwar in rapiderer Weise als im V-Rohr. Die Wirbelströme sind hier grösser als im V-Rohr, ebenso kann die Schmelze schneller Blei aufnehmen, da das abgeschiedene Blei von der Kathode durch die ganze Schmelze auf den Boden des Rohres hinabtropft. Der Grund, warum die Ausbeuten in der letzten Reihe niedriger sind, ist darin zu suchen, dass das Chlor hier durch eine grössere Chlorbleimenge und infolgedessen durch grössere Quantitäten von Bleinebeln hindurchstreicht. Die Kathode wird ja von unten herauf geradezu mit Chlor bespült.

Es zeigte sich, dass das Maximum der Polarisation in der ersten Reihe bei 0,05 Amp., in der zweiten Reihe bei 0,1 Amp. noch nicht erreicht war. Die depolarisierende Wirkung des Bleies wird hier stärker als im V-Rohr und daher ist eine grössere Stromstärke nötig, um das Polarisationsmaximum auszubilden.

Dieselbe Gesetzmässigkeit ergibt sich auch in einem senkrecht stehenden Zylindertroge. Die Kathode ruhte auf dem Boden des Rohres, während die Anode in einer bestimmten Höhe vom Boden entfernt war.

Bei allen Versuchen im Zylinderrohr war die Chlorbleimasse durch die Bildung der Bleinebel schwarz. Leitet man in eine Chlorbleischmelze, welche Bleinebel enthält, einen Chlorstrom ein, so werden die schwarzen Nebel aufgezehrt und die Schmelze wird hell. Um zu untersuchen, welchen Einfluss es ausübt, wenn man einen Chlorstrom einleitet, wurde eine Elektrolyse in einem schief

stehenden Zylindertroge vorgenommen, wobei die beiden Elektroden etwa 50 mm von dem Boden des Gefässes entfernt waren; als Anode diente die an der oberen Seite des Rohres sich befindende Elektrode. Gleichzeitig wurde ein Chlorstrom mittels eines Glasrohres in die Schmelze eingeleitet. Die Öffnung des Glasrohres mündete in der Schmelze da, wo die beiden Elektroden endeten. Das Chlor wurde in einem zweiten Rohr, das auch mit geschmolzenem Chlorblei gefüllt war, durch Elektrolyse dargestellt, es konnte hier also durch verschiedene Stromstärken die Chloreinleitung reguliert werden.

Stromstärke = 1 Amp. Temperatur = 600°.
Zeit = 40 Minuten.

Stromstärke im Chlorentwicklungsrohr in Ampère	Ausbeute in Prozent
0	87,0
1	86.3
2	81,3
3	72,3

Wie erwartet war, wurden die Bleiausbeuten kleiner bei stärkerer Chloreinleitung. Die schwarzen Nebel aber verschwanden durch die Chloreinleitung nicht, indem immer neue schwarze Schlieren von dem Regulus hinaufstiegen. Diese Versuche liefern auch den Beweis, dass der Stromausbeuteverlust, in Gramm berechnet, bei einer höheren Stromstärke grösser sein muss, als bei einer niedrigen, da in dem ersteren Falle mehr Chlor entwickelt wird.

Ausser den bisher beschriebenen Fällen untersuchte R. Lorenz und A. Appelberg in dieser Arbeit auch noch die Elektrolyse von Mischungen von $PbCl_2$ mit KCl und $NaCl$. Hierüber ist bereits im vorigen Abschnitt (siehe S. 125) berichtet worden, es sei daher lediglich auf diese Resultate verwiesen.

Berechnung der erhaltenen Ausbeutekurven.

Alle Ausbeutekurven, welche bei den verschiedenen Versuchsserien erhalten worden sind, haben ungefähr dasselbe charakteristische Aussehen. Sie lassen sich, wie R. Lorenz gefunden hat, nach folgender Formel berechnen:

$$a = 100 - \frac{k}{i^n}.$$

In dieser Formel bedeutet a die Stromausbeute in Prozent ausgedrückt, k und n sind zwei Konstanten; i ist die verwendete Stromstärke. Das Glied $\frac{k}{i^n}$ bedeutet den Verlust in Prozent ausgedrückt, welcher bei der Stromstärke i vorhanden ist. Die Konstante k erhält man am einfachsten, wenn man die Stromausbeute bei 1 Amp. bestimmt, denn k ist nichts anderes als der Ausbeuteverlust bei 1 Amp., n ist eine Zahl zwischen 0 und 1. Setzt man $n = 1$, so sagt die Formel, dass der Verlust indirekt proportional der angewendeten Stromstärke ist, was nichts anderes bedeutet, als dass der Verlust, in Gramm ausgedrückt, für alle Stromdichten der gleiche ist. Hieraus ergibt sich, dass n kleiner als 1 sein muss, da der absolute Verlust mit sinkender Stromstärke abnimmt. n muss aus einer bekannten Ausbeute berechnet werden. Wenn k und n bekannt sind, können alle Stromausbeuten bei verschiedenen Stromstärken berechnet werden. Die Konstanten k und n können natürlich aus zwei irgendwelchen bekannten Stromausbeuten berechnet werden. Setzt man $a = 0$, also $\frac{k}{i^n} = 100$, d. h. keine Ausbeute wird erhalten, so kann man also die Stromstärke berechnen, bei welcher die Verlustgeschwindigkeit ebenso gross ist, wie die Bildungsgeschwindigkeit des Bleis. Schreibt man die Formel $a\,i^n = k$ (a = der Verlust), so kann das Gesetz so formuliert werden, dass das Produkt von dem Verluste in eine gewisse Potenz der Stromstärke konstant ist oder dass zwei Verluste sich umgekehrt verhalten, wie eine gewisse Potenz der angewendeten Stromstärken.

Die mit Sternen bezeichneten Ausbeuten sind direkt zur Berechnung verwendet.

Tabelle I. (Siehe S. 131.)

Ausbeuteserie im V-Rohr an der Kathode.
Elektrolysierzeit 40 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}68$ in Prozent
2	95,3	95,4
1	*92,6	92,6
0,5	89.7	88,1
0,3	84,1	83,2
0,1	72,8	64,6
0,05	44,4	43,3
0,03	*19,7	19,7

Tabelle II. (Siehe S. 132 und 133.)

Ausbeuteserie im V-Rohr an der Kathode.

Elektrolysierzeit 160 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}51$ in Prozent
2	94,2	94,4
1	*92,1	92,1
0,5	90,9	88,8
0,3	86,7	85,4
0,1	76,4	74,4
0,05	65,2	63,6
0,03	53,0	52,8
0,02	*41,1	41,5

Tabelle III. (Siehe S. 135.)

Ausbeuteserie im V-Rohr an der Anode.

Stromstärke in Ampère	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}59$ in Prozent
2	95,1	95,0
1	*92,4	92,4
0,5	88,8	89,0
0,3	79,9	84,5
0,1	66,1	70,4
0,05	52,9	57,3
0,03	*39,4	39,8

Tabelle IV. (Siehe S. 126.)

Ausbeuteserie im V-Rohr in der Mischung von PCl_2 mit KCl

Stromstärke in Ampère	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}83$ in Prozent
2	99,7	99,4
1	*98,9	98,9
0,5	97,4	98,0
0,1	93,3	92.6
0.05	84,4	86,8
0,03	75,4	79,8
0,01	40,6	49,7
0,005	*9,7	10,6

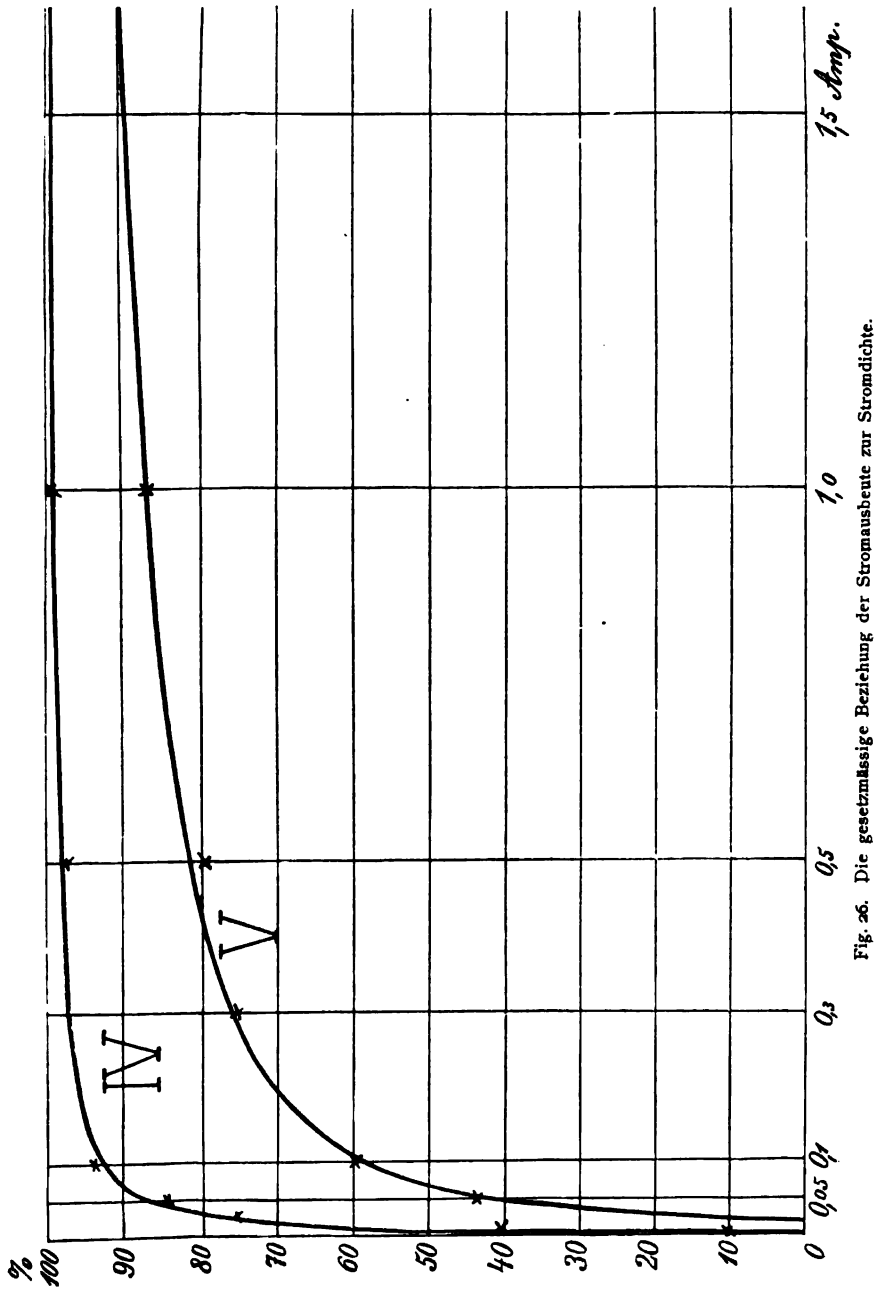


Fig. 26. Die gesetzmässige Beziehung der Stromausbeute zur Stromdichte.

Tabelle V. (Siehe S. 136.)

Ausbeuteserie im Zylinderrohr.

Stromstärke in Ampère	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}50$ in Prozent
2	91,3	90,8
1	*87,0	87,0
0,5	79,9	81,6
0,3	75,5	76,3
0,1	59,5	58,9
0,05	*42,6	41,9

Tabelle VI. (Siehe S. 137.)

Ausbeuteserie im Zylinderrohr.

Stromstärke in Prozent	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}48$ in Prozent
2	86,7	85,9
1	*80,3	80,3
0,5	71,8	72,5
0,3	56,6	64,9
0,1	36,0	40,5
0,05	*17,3	17,0

In der vorstehenden Kurventafel (Fig. 26) sind als Beispiele die Kurven für die berechneten Ausbeuten aus den Tabellen IV und V gezeichnet. Die experimentell gefundenen Werte sind mit Sternen angegeben.

Besonderes Interesse bietet die Tabelle IV. Hier ist der Exponent n beinahe gleich 1, d. h. der Ausbeuteverlust ist beinahe indirekt proportional der Stromstärke. Dies bedeutet, dass der absolute Verlust bei verschiedenen Stromstärken derselbe ist, was in der Tat bei dieser Versuchsreihe annähernd der Fall ist.

Die Bedeutung der gefundenen gesetzmässigen Beziehung liegt offenbar darin, dass es ermöglicht, nur mit Kenntnis von zwei Ausbeuten bei verschiedener Stromstärke (je einer bei hoher und bei niederer Stromdichte) die ganze Ausbeutekurve bei konstanter Temperatur und sonst gleicher Versuchsanordnung zu berechnen. Von Wichtigkeit ist es auch, dass die Minimalstromstärken sich durch diese Formel leicht berechnen lassen.

B.

Die Überführung und Wanderung der Ionen.

1. Mikroskopische Untersuchung der Elektrolyse geschmolzener Salze.

Dieselbe wurde von O. Lehmann („Wiedem. Annalen d. Phys." 24 [1885], 1) durchgeführt.

Elektrolyse von geschmolzenem Jodsilber.

Einige Milligramme Jodsilber wurden auf einem quadratischen Glasplättchen von 1 cm Seitenlänge geschmolzen und auf den in Fig. 27

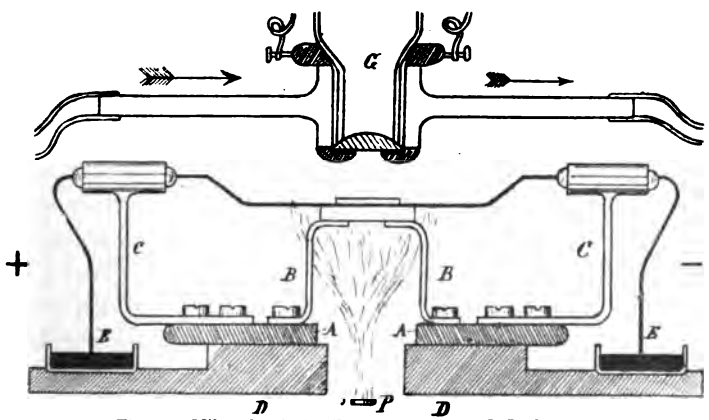


Fig. 27. Mikroskopische Einrichtung nach O. Lehmann.

abgebildeten Apparat gebracht. Derselbe besteht aus einer dicken, in der Mitte durchbohrten Messingplatte AA, auf welcher das von drei dünnen Stützen getragene Objekttischchen aufgeschraubt ist. Zu beiden Seiten der Platte AA sind Träger mit federnden Hülsen CC angebracht, in welchen sich die durch Glasröhrchen isolierten Elektroden aus feinem, am Ende platt geschlagenem Platindraht ein-

schieben lassen. Die herabgebogenen äusseren Enden dieser Elektroden tauchen in flache Quecksilbernäpfe *EE*, welche hinreichend breit sind, um ohne Störung des Kontaktes die Platte *AA* auf dem Objekttisch *DD* des Mikroskopes verschieben zu können.

Die *Hg*-Näpfe wurden mit den Polen einer starken Thermosäule verbunden und in die Leitung eine als Interruptor und Kommutator dienende Wippe eingeschaltet.

Das Glasplättchen mit dem geschmolzenen Jodsilber (*a*) wurde auf das Tischchen *BB* gelegt, die etwas federnden Elektroden aufgelegt und schliesslich das Ganze mit einem dünnen Deckgläschen bedeckt. Nun wurde die Gebläseflamme *P* untergeschoben und erhitzt, bis das Jodsilber abermals schmolz und der kapillare Raum unter dem Deckgläschen sich hinreichend gleichmässig mit der Masse erfüllt hatte. Gewöhnlich wurde gleichzeitig von oben mit einer zweiten Gebläseflamme erhitzt, so dass das Deckgläschen weich wurde und sich möglichst dicht an die Unterlage anschmiegte. Um das Objektiv des Mikroskopes *G* vor Beschädigung durch die Gebläseflamme zu schützen, war dasselbe mit einer doppelwandigen Hülle aus dünnem Kupferblech umgeben, durch welche beständig ein Strom kalten Wassers hindurch floss. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde so bemessen, dass gerade keine Kondensation des von der Flamme aufsteigenden Wassers eintreten konnte. Dieser „Wasserschirm“ wurde mittels zweier Spiralfedern an seitlichen Häkchen des Tubus angehängt und konnte somit leicht befestigt oder entfernt werden.

Durch Regulierung der Flamme *F* kann man erreichen, dass die Jodsilberschicht beliebig lange in geschmolzenem Zustande verharrt, und schliesst man nun den Strom für einen Moment, so scheidet sich an der einen Elektrode Silber in kristallinischem Zustande aus, an der anderen Seite Jod, welches sich in der Flüssigkeit löst und dieselbe tief braun färbt. Lässt man den Strom etwas längere Zeit hindurchgehen, so verbreiten sich die Silberdendriten rasch durch die ganze flüssige Masse bis zur positiven Elektrode, das ausgeschiedene Jod aber verflüchtigt sich grösstenteils, so dass nach Unterbrechung des Stromes die Silberdendriten sich nicht wieder auflösen.

Setzt man der Masse etwas Brom- oder Chlorsilber zu, so wird die Schmelztemperatur erniedrigt und der Versuch wesentlich erleichtert.

Die gebildeten Dendriten verlieren schon während ihrer Entstehung den Zusammenhang und zerfallen in kleine längliche

Stückchen. Es sei G (Fig. 28) ein solches Stückchen, welches sich in der flüssigen Masse zwischen den Elektroden A und B befindet. Es ist klar, dass dasselbe am Ende a wachsen, am Ende b sich auflösen muss und sich somit scheinbar in der Flüssigkeit verschieben muss. Da die Art des Fortwachsens von der Verteilung der Stromlinien, sowie auch von den relativen Lagen der Kristallachsen von denselben abhängt, so wird die äussere Form während der Verschiebung nicht immer dieselbe bleiben, sondern scheinbar bald Kontraktion, bald Dilatation erfahren. In der Tat sieht man diese Silberteilchen amöbenartig von der negativen zur positiven Elektrode, je nach der Stromintensität langsamer oder schneller fortkriechen und dabei beständig ihre Gestalt wechseln. Dreht sich nun ein solches Teilchen während seines Weges, so dass abwechselnd eine Richtung stärksten, dann schwächsten, dann wieder stärksten Kristallwachstums in die Richtung der Stromlinien fällt, so nimmt es abwechselnd gestreckte und winkelförmige Gestalt an, wie Fig. 29 andeutet.

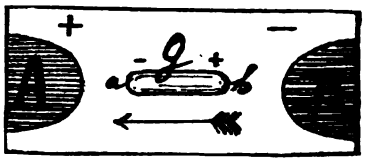


Fig. 28.

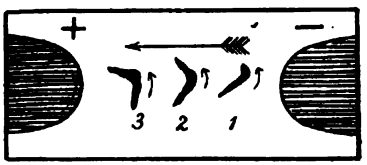


Fig. 29.

Da also die Richtung des Fortschreitens nicht allein durch die Verteilung der elektrischen Stromlinien, sondern gleichzeitig durch die Kristallisationskraft bedingt ist, so bewegen sich die Teilchen keineswegs, wie man erwarten sollte, genau in der Richtung der Stromlinien, sondern schiessen infusorienartig im Zickzack hin und her, allerdings im allgemeinen die Richtung der Stromlinien einhaltend.

Ist die Stromstärke relativ gross, so wandern dichte Schwärme solcher Silberteilchen von der Kathode zur Anode, indes nicht gleichmässig, sondern pulsierend in der Art, dass dichte und dünne Schwärme miteinander abwechseln (Fig. 30).

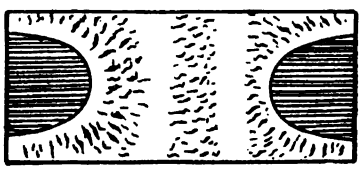


Fig. 30.

Wird dem AgJ $AgCl$ (oder $AgBr$) beigemischt und die Temperatur so weit erniedrigt, dass die Masse zu erstarren beginnt und sich wieder zwischen den Silberteilchen Kristalle bilden, so bleibt beim Durchgang des Stromes die Umgebung jener Silberteilchen

flüssig. Schliesslich erscheint die Masse als Aggregat fester Teilchen, zwischen welchen sich sehr schmale, zusammenhängende Kanäle befinden, in welchen die Silberteilchen wie gewöhnlich fortkriechen (Fig. 31).

Fig. 31.

Erhöht man die Stromstärke, so verbreitern sich die Kanäle, ja man kann leicht die ganze Masse einzig durch den galvanischen Strom wieder zum Schmelzen bringen. Bei sinkender Stromintensität tritt wieder Erstarrung ein. Hält man die Stromintensität (bei rasch alternierender Stromrichtung) auf gleicher Höhe, so kann man die Erstarrung völlig hindern, indem die durch den Strom erzeugte Wärme die Wärmeabgabe nach aussen fortwährend kompensiert.

Elektrolyse des festen, regulären Jodsilbers.

Lässt man die Temperatur des geschmolzenen Jodsilbers so weit sinken, dass Erstarrung in Form regulärer Kristalle eintritt, also die rote Farbe der Masse in ein intensives Gelb übergeht, und sendet nun einen Strom hindurch, so sieht man alsbald ebenso wie bei der geschmolzenen Masse sich Silber, resp. Jod ausscheiden, und zwar erscheint das Jod wieder gelöst als verwaschene braune Zone um die Anode, nicht in Form von Kristallen (Fig. 32).

Fig. 32.

Der Strom ist indes nur von kurzer Dauer, das Wachstum der Silberdendriten wird immer langsamer und hört bald ganz auf. Kehrt man den Strom wiederholt um, so erfüllt sich das ganze Gesichtsfeld mit Silberdendriten, resp. vereinzelten Silberteilchen, welche je nach der Richtung des Stromes vorwärts oder rückwärts kriechen. Eigentümlich ist bei dieser Elektrolyse der Umstand, dass das ausgeschiedene Jod sich löst, während doch das Jodsilber kristallisiert ist und in einem Kristall, abgesehen von den quellbaren Metalloïden, Lösung unmöglich ist. Um über die Natur dieser Lösung näheren Aufschluss zu erhalten, liess Lehmann die Versuchstemperatur so weit sinken, bis das Jodsilber sich in die gewöhnliche hexagonale Form umwandelte. Da die Platinelektroden die Wärme schneller fortleiten als das Glas, stellt sich an diesen zuerst die niedrigere

Fig. 33.

Temperatur her, und man sieht die weissen hexagonalen Kristalle von den Elektroden aus wachsen. An der Anode gewährt der Vorgang den in Fig. 33 dargestellten Anblick.

Man sieht hierbei deutlich, wie die braune Zone des gelösten Jods von den anschiessenden Kristallen rasch fortgeschoben wird und allmählich gänzlich verschwindet. Lässt man durch Erwärmung die Umwandlung rückwärts gehen, so färbt sich die ganze Masse rein gelb und jede Spur von Jod ist verschwunden. Die Umwandlung des Jodsilbers in die hexagonale Form ist von einer beträchtlichen Ausdehnung begleitet, so dass Kapillarrohre, in denen die Umwandlung vor sich geht, zersprengt werden. Die gleiche Erscheinung macht sich unter dem Mikroskop dadurch bemerkbar, dass das Deckgläschen gehoben wird, indem die hexagonale Schicht höher ist als die gelbe. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass das Jod nicht in dem festen Jodsilber gelöst ist, sondern sich in einer sehr dünnen, flüssigen Schicht befindet, welche das feste Jodsilber bedeckt. Bei genauer Beobachtung konnte in der Tat die Existenz der flüssigen Schicht ermittelt werden. Lehmann hält dieselbe eventuell für eine Verbindung des Jodsilbers mit der Glassubstanz.

In der Nähe der Silberdendriten an der Kathode zeigt sich eine eigentümliche Veränderung der Masse. Ist das Jodsilber durch Erwärmung aus dem hexagonalen in den regulären Zustand übergeführt, so zeigt es sich erfüllt von zahlreichen kleinen Hohlräumen, die bei der Kontraktion übrig bleiben (siehe Fig. 34).

Fig. 34.

Beginnt der Strom zu zirkulieren, so sieht man die *Ag*-Dendriten entstehen und um jeden Dendriten einen klaren Hof, in dem die Vakuolen verschwunden sind. Ausserdem zeigt sich (anfangs) eine deutliche Verschiebung der Masse, das wachsartig zähe Jodsilber wird vorgeschoben, es zieht sich aber bald in seine frühere Lage zurück bei Umkehrung des Stromes und beim Verschwinden der Silberdendriten. Jetzt entstehen die Hohlräume aufs neue und in verstärkter Anzahl (siehe Fig. 35).

Durch die Verschiebung wird das Deckgläschen abgehoben, so dass ein System von Newton-Ringen entsteht (Fig. 36).

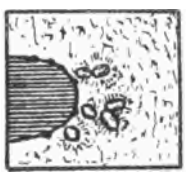


Fig. 35.

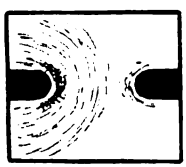


Fig. 36.

Kehrt man nun den Strom um, so schiessen ganz ähnlich wie

beim flüssigen Jodsilber bald Schwärme von Silberteilchen, je nach der Richtung des Stromes, bald hierhin, bald dorthin. Eine Deformation des Jodsilbers durch diese Silberteilchen ist nicht mehr zu beobachten, und schon die Schnelligkeit ihrer Bewegungen weist darauf hin, dass sie sich nicht in der Masse, sondern auf derselben bewegen, in dem kapillaren lufterfüllten Raum zwischen dem Deckglas und dem Jodsilber. Sobald bei sinkender Temperatur Umwandlung in die hexagonale Form eintritt, hört die Bewegung auf. Hindert man die Umwandlung durch Vermischen des Jodsilbers mit etwas Chlor oder Bromsilber, so dauert die Wanderung der Silberteilchen auch bei niedrigerer Temperatur noch lange fort.

Dass tatsächlich die Silberteilchen nicht in, sondern auf dem festen Jodsilber fortkriechen, ergibt sich auch aus ihrem Verhalten gegenüber zufällig eingeschlossenen Luftbläschen, und es gelang Lehmann hierdurch, dies völlig genau nachzuweisen.

Die wachsenden Silberfäden üben eine beträchtliche Kristallisationsarbeit aus, heben das Deckglas ab, verbiegen sich u. a. m. Auch Sprengwirkungen machen sich bemerkbar, letzteres ist namentlich bei Anwesenheit von Bromsilber besonders gut zu bemerken. Hierbei bildet sich eine leichter schmelzbare Mischung, welche flüssig ist, wenn der andere Teil der Masse bereits erstarrt ist. Die Silberteilchen kriechen dann in den Spalten zwischen den Teilchen fort und erweitern dieselben derart, dass die einzelnen Körner isoliert werden und nur durch die Silberfäden miteinander in Verbindung stehen. Das Ganze gleicht schliesslich einem Ameisenhaufen, alles bewegt sich durcheinander, und kaum hat ein Körnchen einen Haltepunkt gefunden, so wird es bei Umkehr des Stromes wieder fortgeschleudert. Fig. 37 zeigt zwei Luftblasen, welche ursprünglich durch einen Streifen festen Jodsilbers getrennt waren. Dieser Streifen ist jetzt gerade in Auflösung begriffen, man sieht die Silberfäden sich hindurchschlängeln und die einzelnen Körner auseinander treiben.

Fig. 37.

Elektrolyse einer geschmolzenen Jodsilberlösung zwischen Elektroden von festem Jodsilber.

Diesen interessanten Spezialfall der Elektrolyse geschmolzener Salze konnte O. Lehmann („Wiedem. Ann. d. Physik", Bd. 24, S. 24) ebenfalls unter dem Mikroskop realisieren und beobachten.

Da reguläres Jodsilber den Strom leitet, so musste es möglich sein, Elektroden aus demselben herzustellen. Wäre nun eine Flüssigkeit bekannt, welche Jodsilber als elektropositiven Bestandteil enthält, so würde beim Durchgang des Stromes die eine Elektrode fortwährend wachsen, die andere sich auflösen, die Flüssigkeit würde scheinbar von der Kathode zur Anode wachsen, etwa so, wie in den vorher (Seite 145) beschriebenen Versuchen die Silberteilchen.

O. Lehmann konnte nun eine derartige Flüssigkeit von unbekannter Konstitution in der Tat in der farblosen, flüssigen Schicht auffinden, die sich zuweilen in den geschmolzenen Jodsilberpräparaten vorfindet (siehe Seite 147).

Befindet sich eine kleine Blase dieser farblosen Flüssigkeit in dem gelben Jodsilber eingeschlossen, so sieht man dann dieselbe entgegengesetzt der Richtung der Silberfäden fortwandern. Sind in einem Präparat zahlreiche solcher Bläschen und Silberfäden vorhanden, so ist der Kontrast der Wanderung auffällig. Alle Silberteilchen wandern in einem Sinne fort, alle Bläschen im andern. Kehrt man die Stromrichtung um, so geschieht dies in gleicher Weise bei den wandernden Teilchen, und bei vielfacher Wiederholung wird durch das Hin- und Herschieben der Bläschen die Masse derart durchfurcht, dass die einzelnen Kristalle völlig ihre Form und Struktur verlieren und sich das Ganze in ein sehniges Aggregat verwandelt. Die Sehnen haben dabei die Richtung der Stromlinien und erscheinen um jede Luftblase abgelenkt (Fig. 38). + —

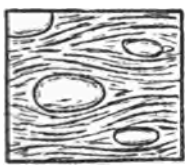


Fig. 38.

Fig. 39.

Fig. 40.

In einer grösseren Blase weisser Flüssigkeit gewinnt der Vorgang den Anschein, als ob das Jodsilber jeweils auf der negativen Seite schmelze, auf der positiven erstarre (Fig. 39 u. 40).

Dass das Flüssigwerden am negativen Pole keine wirkliche Schmelzung ist, sondern wahrscheinlich auf Lösung des Jodsilbers in der weissen Flüssigkeit in zwei verschiedenen Mengenverhältnissen beruht, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass diese Lösung heller gelb gefärbt ist, als das feste Jodsilber, während das geschmolzene viel dunkler, geradezu rot erscheint.

Bei starker Temperaturerniedrigung (auf etwa 200°) erstarrt die farblose Flüssigkeit zu sechsstrahligen Kristallen, wie z. B. Fig. 41 zeigt, welche einen in einer Luftblase enthaltenen Tropfen dieser Flüssigkeit darstellt.

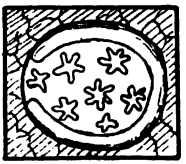


Fig. 41.

O. Lehmann fasst als Hauptresultat seiner Untersuchungen folgendes zusammen:

Regulär kristallisiertes Jodsilber vermag den Strom in der Weise zu leiten, dass Silber in der Richtung des negativen Stromes hindurchwandert, ohne dadurch die Struktur der Kristalle zu stören. Es kann auch selbst als Elektrode dienen und sich elektrolytisch ausscheiden, erleidet aber dabei eine Streckung in der Richtung der Stromlinien.

2. Über die Wanderung der Ionen bei geschmolzenem und festem Jodsilber.

Das Wandern der Ionen bei geschmolzenem und bei festem Jodsilber konnte von O. Lehmann (Wied. Ann. 38 [1889], 396) nach der von ihm ausgearbeiteten Methode der mikroskopischen Untersuchung der Elektrolyse geschmolzener Salze (siehe Seite 113) beobachtet und festgestellt werden.

An dem Apparat war nur eine Abänderung angebracht, welche den Zweck hatte, den Beobachter etwas mehr vor den aufsteigenden heissen Flammengasen zu schützen. Dies geschieht dadurch, dass die Flamme durch eine innen mit einer dicken Lage von Asbest ausgekleidete Messingröhre dem Präparat zugeführt und ein weiterer Wasserschirm angebracht wird.

Das wesentlichste Resultat der früheren Untersuchungen O. Lehmanns (siehe Seite 150), dass bei der Elektrolyse des festen Jodsilbers **nur das Silber** (in der Richtung des positiven Stromes) **wandert,** konnte durch diese Untersuchungen von O. Lehmann bestätigt werden.

Zur Beobachtung kamen folgende Fälle.

1. Fall. Ein Silberkristall befindet sich ringsum dicht eingeschlossen in regulär kristallisiertes Jodsilber. Dieser Fall lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen (siehe Fig. 42). In der Figur ist das Silber als Molekular-Aggregat dargestellt durch die dichtgedrängten Atome in der Mitte, während die beiden Molekülreihen rechts und links die Jodsilbermasse bedeuten. Lässt man den Strom so lange hindurchgehen, bis ein Silberatom sich gerade um einen Molekülabstand im Jodsilber verschoben hat, und zwar so, dass

in der Figur die positive Elektrizität von links nach rechts geht, so hat sich (*b*) links das Silberatom Nr. 5 vom Jodsilber abgelöst und an den Silberkristall angesetzt, während letzterer rechts ein Atom abgegeben hat und sich seiner ganzen Ausdehnung nach um einen Atomabstand im Sinne des Pfeiles verschoben hat. Von festem, regulär kristallisiertem Jodsilber dicht umschlossene Silberkristalle

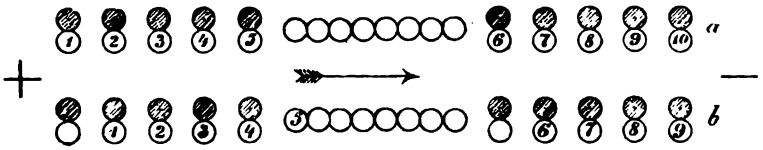


Fig. 42.

müssen sich also im Sinne des positiven Stromes (relativ zu der festen Masse scheinbar stehen bleibend) verschieben oder es muss, falls man sie daran hindert, das Jodsilber so deformiert werden, wie

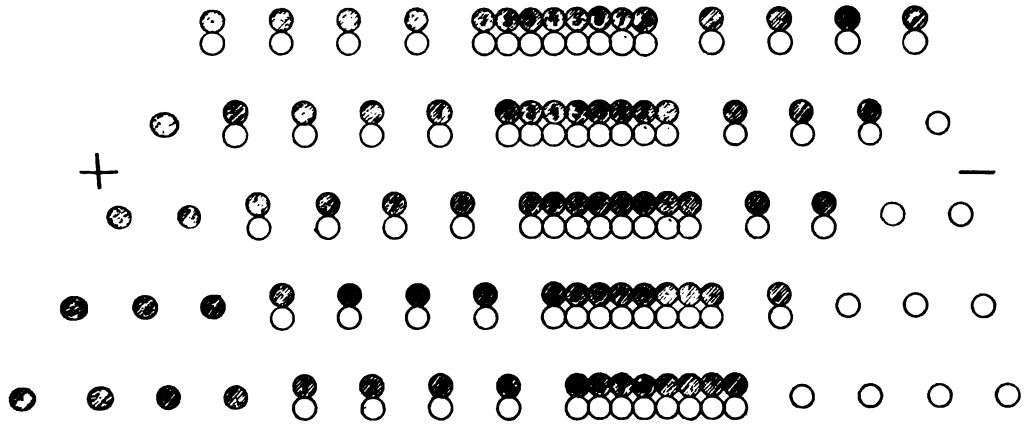


Fig. 43.

es einem Drucke von dem negativen Ende der Silberkristalle und und einem Zuge von dem positiven entspricht. Beides wird durch die Beobachtung bestätigt, wenn man ein Silberteilchen in geschmolzenes Jodsilber einbringt, dieses in der regulären Modifikation erstarren lässt und dann den Strom durchsendet.

2. Fall. Ein Jodsilberkristall befindet sich inmitten eines Schmelzflusses von Jodsilber. Durch den Schmelzfluss wird der Strom geleitet. Die Wanderung der Ionen wird in diesem Falle durch folgendes Schema dargestellt (siehe Fig. 43). Hierbei ist vorausgesetzt, dass in dem geschmolzenen Jodsilber beide Ionen

wandern, und zwar das Jodion rascher als das Silberion, während in dem festen Jodsilber nur das Silber wandert. Ferner ist vorausgesetzt, dass die Molekularabstände im festen Jodsilber geringer als im flüssigen (in der Figur sind dieselben = Null gesetzt).

Hierbei ist nun zweierlei bemerkenswert. Die Wanderung der Ionen kann nur dann ungestört vor sich gehen, wenn die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Silberatome im Kristall bewegen, dieselbe ist, wie diejenige, mit welcher sie im Schmelzfluss fortwandern. Wäre dies nicht der Fall, würden z. B. die Silberionen im Schmelzfluss langsamer wandern, als die Silberatome im Kristall (oder umgekehrt), so würde auf der einen Seite des Kristalles ein leerer Raum, auf der anderen Seite eine Verdichtung entstehen müssen, und hierdurch würde des weiteren eine Strömung der Flüssigkeit um den Kristall herum eintreten.

Der Kristall selbst kann nicht unverändert in seiner Lage bleiben, sondern er muss mit gleicher Geschwindigkeit, mit welcher sich die Silberatome bewegen und in gleicher Richtung in der Flüssigkeit scheinbar fortkriechen, wobei indessen seine Silberatome fortwährend wechseln und nur die im Innern enthaltenen Jodatome ihre Plätze unverändert beibehalten. Die Beobachtungen lehren in der Tat, dass ein solches Fortkriechen der Jodsilberkristalle in dem Schmelzfluss ohne Strömungserscheinungen in letzterem stattfindet. Solange die Kristalle durch homogene Stromfelder wandern, bleibt die Form derselben unverändert erhalten, da aber, wo das Stromfeld unhomogen wird, also die Stromdichte sich ändert, erleidet sie diesen Änderungen entsprechende Verzerrungen. So wird leicht die Täuschung hervorgerufen, als ob eine mechanische Deformation der Kristalle in der Richtung der Kraftlinien stattfände.

In Fig. 44 ist versucht, eine Darstellung der Erscheinung zu geben, wie sie sich gestaltet, wenn nahezu die ganze Masse erstarrt ist. In Fig. 45 sind die Grenzen der einzelnen Kristallindividuen vor der Verschiebung voll und nach der Verschiebung punktiert gezeichnet.

3. Fall. Ein Jodsilberkristall befindet sich inmitten von „Jodsilberlösung". —

Durch rasch wiederholte Änderung der Stromrichtung kann man bewirken, dass die feinen Jodsilberdendriten am linken Rande des Präparates (siehe Fig. 44) bis auf einzelne frei schwimmende Reste zerstört werden. Sind dieselben nicht allzu klein, so wachsen sie am positiven Ende und schmelzen am negativen ab.

Das Wachsen erklärt sich dadurch, dass infolge der Elektrolyse des Jodsilberkristalles sich an dem positiven Ende desselben Silber-

fäden herausschieben müssen, und dass diese Silberdendriten, weil das Jodsilber nicht Elektrode, sondern Elektrolyt ist, sich mit dem ausscheidenden Jod wieder zu Jodsilber verbinden.

In einer Lösung von geschmolzenem Jodzink lässt sich das Wandern eines Jodsilberkristalles noch besser beobachten. Die Erscheinungen lassen erkennen, dass die Wanderung der Ionen in dieser geschmolzenen Lösung ebenfalls wie in dem reinen Schmelzfluss erfolgt.

4. Fall. Ein Jodsilbertropfen ist isoliert inmitten in der „Jodsilberlösung". Ist der Tropfen nur klein, so zeigt sich kein merk-

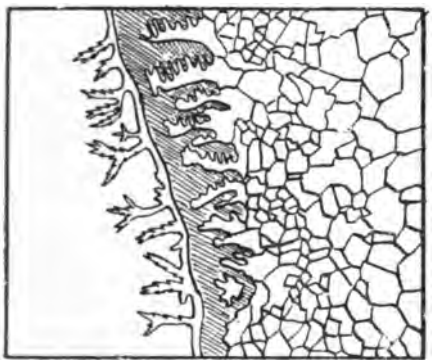


Fig. 44.

Fig. 45.

licher Einfluss des Stromes, insbesondere auch keine Verschiebung des Tropfens. Grössere Tropfen geraten in lebhafte Bewegung, indem sich an dem positiven Teile der Oberfläche Hervorragungen bilden, wie beim linken Rande von Fig. 45, und zwar schon bei sehr geringer Stromintensität. Bei Umkehr des Stromes ziehen sich dieselben sofort wieder zurück und die Oberfläche glättet sich. Diese Änderungen sind zurückzuführen auf Änderungen in der chemischen Zusammensetzung, welche sich durch Änderung der Färbung und des Erstarrungspunktes kund gibt.

5. Fall. Festes Glas als Scheidewand beiderseits an geschmolzenes Jodsilber angrenzend.

Dieser Fall kann leicht realisiert werden, wenn man das Präparat so weit erhitzt, dass Objektträger und Deckglas erweichen und man sie dann in der Mittellinie zwischen beiden Elektroden mittels einer Präpariernadel zusammendrückt, so dass sie dort miteinander verschmelzen und nun die die Platinelektroden umgebenden Jodsilber-

massen durch die Lötstelle vollständig voneinander geschieden sind. Die Jodsilbermassen dienen nunmehr hinsichtlich der Elektrolyse des Glases als Elektroden.

3. Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse des erhitzten Glases und Quarzes.

Ein äusserst interessantes Streiflicht auf die Überführungsverhältnisse wirft die von Warburg („Wiedem. Ann. d. Phys.", Bd. 21, S. 622, 1884) untersuchte Elektrolyse des erhitzten Glases (siehe Teil I „Glas", S. 190, und Teil II „Leitvermögen"). Das elektrolysierte Glas verändert weder äusserlich seine Durchsichtigkeit, noch in Dünnschliffen untersucht seine optischen Eigenschaften, auch wenn $^6/_7$ des im Glase ursprünglich vorhandenen Natriums durch neues Natrium durch Elektrolyse ersetzt worden waren. Warburg untersuchte auch, ob das Glas während der Elektrolyse eine Volumveränderung erleidet, resp. ob eine Verschiebung des Elektrolyten eintritt. Hierzu diente nebenstehender Apparat (Fig. 46).

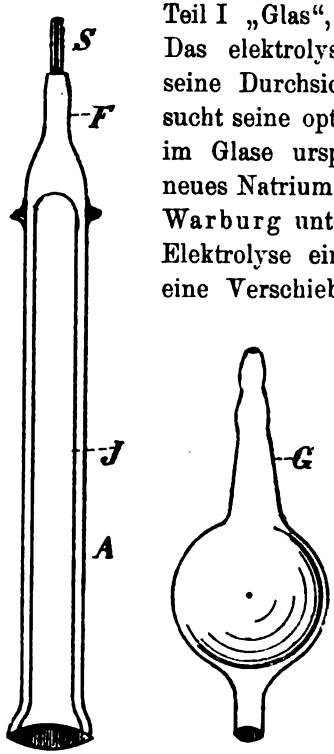


Fig. 46.

In das zu elektrolysierende Glasrohr *A* war ein zweites *I* eingeschmolzen, so dass ein Zwischenraum von etwa 1 mm zwischen den Gläsern blieb. Das erste Glas setzte sich in einem Ansatz *F* fort, der an seinem oberen Ende innen und aussen abgeschliffen war. Aussen konnte das innen abgeschliffene Gefäss *G* aufgesetzt werden und innen der kapillar durchbohrte, aussen abgeschliffene Stopfen *S*. Mittels des Gefässes *G* wurde der Apparat mit destilliertem Quecksilber gefüllt, während *G* mit der Quecksilberluftpumpe verbunden war, wurde das Quecksilber ausgekocht. Der Apparat wurde sodann in schmelzendes Eis gebracht, der Stöpsel *S* eingebracht, so dass das Quecksilber mit dem Ende der kapillaren Bohrung abschnitt. Durch Wägung bei *O* konnte solcherart die Kapazität des Gefässes in Quecksilbergewicht ausgedrückt werden. Die Versuche ergaben, dass eine Fortschiebung der Glasmasse durch die Elektrolyse nicht stattfindet. Ob innerhalb des Glases eine Fort-

schiebung des Natriumsilikates stattfindet, das nach den Untersuchungen von Warburg wesentlich die elektrolytische Leitung im Glase besorgt, konnte nicht ermittelt werden. Warburg zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass bei der Elektrolyse des Glases zwischen Natriumamalgam-Elektroden nichts anderes vor sich geht, als dass die im Glase vorhandenen Natriummoleküle durch andere ersetzt werden. Wenn das Silikation im Glase wandern würde, so müsste sich nach der Elektrolyse an der Anodenseite des Glases eine Schicht von Natriumsilikat vorfinden, was aber nicht der Fall ist. Warburg kommt demgemäss zu dem sehr interessanten Schlusse, dass bei der Elektrolyse des Glases **ausschliesslich die Kationen wandern, während die Anionen still stehen.** Die Beweglichkeit der Anionen im Glase ist also im Verhältnis zu der der Kationen ausserordentlich gross.

Bei weiteren Untersuchungen über die Elektrolyse des erhitzten Quarzes kam Warburg in Gemeinschaft mit Tegetmeier („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 35, S. 455 [1888], siehe Teil I, S. 150) zu dem Resultate, dass in dem Quarze eine Lösung von Natriumsilikat vorhanden ist, durch welche sich Natrium hindurchelektrolysieren lässt, ohne dass die Struktur des Quarzes hierdurch geändert wird. Infolgedessen nehmen sie an, dass auch hier lediglich das Kation an der Wanderung beteiligt ist, während das Anion still steht.

F. Tegetmeier („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 41, S. 18 [1890], diese Monographie S. 104) setzte dann diese Arbeiten fort und untersuchte insbesondere den Fall, dass Lithium in ein Natriumglas elektrolytisch eingeführt wurde, das überdies etwas kalihaltig war. Dieser Fall gestaltete sich in Rücksicht auf die Wanderungsverhältnisse ganz besonders interessant.

Die Analyse des benutzten Glases ergab ursprünglich in 100 Gewichtsteilen: 2,36 g Kali und 13,11 g Natron. In dem durch den elektrolytischen Vorgang gebildeten Lithionglase waren enthalten in 100 Gewichtsteilen: 2,44 g Kali, 4,26 g Lithion und 5,34 g Natron. Um diese Zahlen miteinander vergleichen zu können, muss man bedenken, dass 100 Teile des Glases nach der Elektrolyse nicht 100 Teilen vor der Elektrolyse entsprechen. Vielmehr ist bei der Elektrolyse an Stelle des ausgetretenen Natriums eine äquivalente Menge Lithium eingetreten, wodurch das Gewicht des Glases verändert wird. Es entsprechen nun 4,26 g Lithion 8,8 Natron. Die Differenz dieser beiden Zahlen gibt die Anzahl von Gramm an, die 100 Gewichtsteile Glas nach der Elektrolyse hinzugefügt werden müssen, damit dieselben 100 Gewichtsteilen Glas vor der Elektrolyse ent-

sprechen. Es muss also auch, vorausgesetzt, dass Kalium nicht elektrolytisch wandert, in 100 Gewichtsteilen Glas nach der Elektrolyse mehr Kalium gefunden werden, als in 100 Gewichtsteilen vor der Elektrolyse, wie dies die Analyse auch bestätigt. Die berechnete Zunahme des Kaligehaltes beträgt nach folgendem Ansatze

$$100 : 2{,}36 = 104{,}54 : x;\ x : 0{,}11\ g$$

die gefundene Zunahme 0,08 g, was entsprechend der geringen zur Analyse kommenden Menge übereinstimmt. Hieraus ziehen Warburg und Tegetmeier folgende interessante Schlüsse:

1. Das Kalium wandert in dem Glase nicht merklich elektrolytisch.

2. Nicht alles Natrium, das in dem Glase vorhanden ist, nimmt an der Elektrolyse teil.

Bezüglich des letzteren Punktes zieht Tegetmeier mit Recht die Dissociationstheorie von Arrhenius zur Erklärung heran. Warburg und Tegetmeier stellten ferner noch fest, dass Calcium, Magnesium, Aluminium, Zink, Zinn, Wismut, Gold nicht durch das Glas wandern.

4. Elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel.

Über die elektrolytischen Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel liegt eine Arbeit von Nernst und E. H. Riesenfeld vor („Zeitschr. f. Elektrochem.“, Bd. 7, S. 645 [1901]). Wenngleich diese Erscheinungen in dieser Arbeit ausschliesslich an Lösungen studiert werden, so ist doch die hier entwickelte Theorie vielleicht geeignet, auch einmal entsprechende Erscheinungen bei geschmolzenen Salzen zu erklären oder deren Erklärung anzubahnen. Es sei daher diese Arbeit hier angeführt.

Der Übertritt der Elektrizität aus einer Flüssigkeit zur Elektrode erfolgt, wie bekannt, in der Weise, dass dasjenige Ion, welches den Elektrizitätstransport in der Flüssigkeit vermittelt, an der Elektrode abgeschieden wird. Wenn hingegen in einem Leiter zweiter Klasse der Elektrolyt von einem Lösungsmittel in das andere übergeht, so müssen die Verhältnisse etwas anders liegen, indem das Ion durch das Medium, in welchem es gelöst ist, in seiner Beweglichkeit beeinflusst wird. Indem nun an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel das sich durch die Flüssigkeit bewegende Ion sprungweise seine Beweglichkeit ändert, und zwar Anion und Kation wohl in verschiedener Weise, so müssen hierbei Erscheinungen besonderer Art auftreten. Die Erscheinung lässt sich etwa in folgender Weise verwirklichen. Man füllt das untere Ende eines U-Rohres (Fig. 47)

mit Phenol und schichtet hierüber in beiden Schenkeln Wasser. Ferner verteilt man zwischen beiden Stoffen als Elektrolyten Jodkalium, so dass im System Gleichgewicht herrscht. Zur Elektrolyse werden in die mit Wasser gefüllten Schenkel des U-Rohres zwei Platinelektroden eingetaucht. Im Innern der Lösungsmittel kann durch Ionenwanderung keinerlei Veränderung vor sich gehen, wohl aber an den Grenzen der beiden. Nennt man die Überführungszahl des Elektrolyten in Bezug auf das Kation in dem einen Lösungsmittel (z. B. Wasser) n_1 in dem andern (z. B. Phenol) n_2 und schickt während einer gewissen Zeit $1\,F = 96540$ Coulombs durch den Trog, so geschieht an der Grenzfläche folgendes:

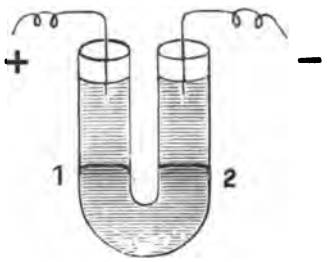


Fig. 47.

es wandern hinzu	n_1	mol	Kation
„ „ „	$1 - n$	„	Anion,
es wandern fort	n_2	„	Kation
„ „ „	$1 - n_1$	„	Anion,
mithin bleiben	$n_1 - n_2$	mol	Kation
„ „	$n_1 - n_2$	„	Anion,
also	$n_1 - n_2$	mol	neutrale Verbindung

An der Grenzfläche 2 gilt eine anologe Rechnung:

es wandern hinzu	n_2	mol	Kation
„ „ „	$1 - n_1$	„	Anion,
es wandern fort	n_1	„	Kation
„ „ „	$1 - n_2$	„	Anion,
mithin bleiben	$n_2 - n_1$	mol	Kation
„ „	$n_2 - n_1$	„	Anion,
also	$n_2 - n_1$	mol	neutrale Verbindung.

Der Vorgang verläuft also so, dass an der einen Grenzfläche eine Konzentrationsvermehrung eintritt, die gerade so gross ist, wie die Konzentrationsverminderung, welche an der anderen Grenzfläche sich ausbildet. An welcher Fläche die Vermehrung oder Verminderung eintritt, hängt ab von der relativen Grösse der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in beiden Lösungsmitteln. Durch Beobachtung des Sinnes der Konzentrationsänderung an einer der Grenzflächen kann man auf das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in den beiden Lösungsmitteln schliessen.

Bei Verwendung von gefärbten Elektrolyten kann man sich durch den blossen Augenschein von der Konzentrationszunahme, resp. Abnahme an den Grenzflächen überzeugen. Das Konzentrationsverhältnis in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche ist durch den Verteilungssatz bestimmt. Ferner ist bei konstanter Stromstärke die in der Zeiteinheit von der Grenzfläche hinzu oder von ihr fortgeführte Menge des Elektrolyten konstant. Diese beiden Ansätze geben die Grenzbedingungen zur Integration der Fickschen Diffusionsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2},$$

die man für jede der beiden Lösungen aufstellen kann. Ist das Verteilungsverhältnis linear, so ist die Integration durchführbar (W. Nernst und E. H. Riesenfeld, „Göttinger Nachrichten", 1901, Heft 1). Die Lösung gibt über die in jedem Querschnitt des Flüssigkeitszylinders zu jeder Zeit herrschende Konzentration Aufschluss.

Die von der Grenzfläche nach beiden Seiten fortdiffundierenden Mengen sind von der Zeit unabhängig. Das Verhältnis dieser Mengen ist $\frac{m_1}{m_2} = k\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$, worin m_1 und m_2 die in Lösungsmittel 1, resp. 2 hineindiffundierenden Mengen D_1 und D_2 die Diffusionskoëffizienten in beiden Lösungsmitteln und k den Verteilungskoëffizienten des Elektrolyten zwischen beiden bedeutet. Ist $k\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ gross gegen 1, so tritt eine ausserordentliche Vereinfachung ein. Es wird in diesem Falle m_2 sehr klein gegen m_1 und man kann m_2, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, gänzlich vernachlässigen. Die gesamte an der Grenzfläche auftretende Konzentrationsänderung wird dann so gut wie quantitativ in das eine Lösungsmittel hineindiffundieren. In dem Falle Jodkalium zwischen Wasser und Phenol verteilt wird $K = 12$ und $\frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{D_2}} = 3$, es diffundiert also mehr als 97 % der gesamten Konzentrationsänderung in die wässerige Schicht.

Da die Konzentrationszunahme der an der Kathode benachbarten Trennungsfläche n_2 bis n_1 g/Äq. beträgt an der Kathode aber unter diesen Umständen eine Konzentrationsabnahme von 1 bis n_1 g/Äq. stattfindet, so kann man durch Bestimmung der Konzentrationsänderung der die Kathode umspülenden, wässerigen Lösung die Überführungszahl des Jodkaliums in Phenol ermitteln, und es muss dieselbe von den Versuchsbedingungen in weiten Grenzen unabhängig sein.

5. Bestimmung der Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares.

Der Gedanke, die Überführung bei der Elektrolyse von Mischungen geschmolzener Salze zu suchen, ist naheliegend. Als R. Lorenz und Helfenstein in dem „Kapselapparate" die Erfüllung des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze nachgewiesen hatten (siehe S. 93), lag der Gedanke nahe, auch Versuche auszuführen, ob sich mit diesem Apparate die Überführung finden lassen würde. Allein, diese Versuche scheiterten. Man fand wohl unter Umständen nach der Elektrolyse in den Elektrodenkapseln Konzentrationsunterschiede, allein mit Sicherheit waren dieselben nicht nachgewiesen.

Zu dem gewünschten Ziele gelangten R. Lorenz und G. Fausti („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 10, S. 630 [1904]), als sie den Tonzellenapparat anwendeten, der in der Arbeit von R. Lorenz und A. Helfenstein (siehe S. 100) beschrieben ist. Der Tonzellenapparat befand sich bei diesen Versuchen in einem elektrisch geheizten Ofen, der als Thermostat diente. Als Elektrolyt dienten Mischungen, von Bleichlorid mit Kalium- und Natriumchlorid. Bei den ersten Versuchen, welche lediglich die qualitative Feststellung der Überführung zum Zweck hatten, kamen Dreisalzgemische zur Anwendung, bei den späteren, Mischungen von Bleichlorid mit Kaliumchlorid. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Zwei Tonzellen wurden leer gewogen, hierauf mit dem vorher umgeschmolzenen und dann gepulverten Salzgemisch gefüllt, dann in einen Porzellanbecher hineingestellt, der sich in dem Schmelzofen befand. Der Porzellanbecher wurde ebenfalls mit dem trockenen Salzgemisch angefüllt. Jetzt wurde alles niedergeschmolzen, und nachdem dies geschehen war, wurden die Diaphragmen in heissem Zustande herausgenommen, auf einer Tonplatte erkalten gelassen, an der Oberfläche mit einer Glasschaufel gereinigt, dann in den Exsikkator gestellt und hierauf mit dem erstarrten Inhalt abermals gewogen. Nachdem dies alles geschehen, wurden die Tonzellen wieder in den Porzellanbecher hineingestellt, aus welchem die Schmelze nach dem Abkühlen entfernt worden war. Dieselbe wird nun ebenfalls wieder in den Porzellanbecher hineingebracht und das Ganze nunmehr abermals geschmolzen. Zweck dieser Operationen ist, einerseits die Mengen Substanz im Kathoden- und Anodenraum bestimmen zu können, anderseits den Versuch so vorzubereiten, dass bei der nachfolgenden Elektrolyse das Niveau der Schmelze in den Tonzellen

und im Porzellanbecher gleich hoch steht. In die Tonzellen tauchten als Elektroden zwei Kohlenstifte ein, an denen Blei und Chlor zur Abscheidung gelangten. Die Elektroden waren vorher schon in die Salzschmelze eingetaucht worden, um sie mit derselben zu imprägnieren. Nachdem der Strom eine Zeit lang (etwa 10 Minuten mit 1,5 bis 2 Amp.) geschlossen war, wurden die Elektroden herausgezogen, rein abgestreift und ferner die Tonzellen in heissem Zustande aus der Schmelze herausgenommen, wie oben behandelt und schliesslich gewogen. In den Stromkreis war ein Kupfercoulombmeter eingeschaltet, um die ausgeschiedene Menge zu kontrollieren. Die Analyse des Kathodenraumes wurde in der Weise ausgeführt, dass der Inhalt des Diaphragmas durch Zerschlagen desselben gewonnen wurde. Die Masse wurde gepulvert und in ein Wägegläschen gebracht, bei 200° getrocknet und im Exsikkator stehen gelassen. Die Bleibestimmung wurde ausgeführt, indem ein abgewogener Teil der Masse in heissem Wasser in Lösung gebracht wurde, das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit Salpetersäure gelöst und das Blei als Sulfat gewogen wurde. Im Filtrat wurde die Kaliumbestimmung durchgeführt, indem in einer Platinschale abgedampft wurde. Die erhaltenen Bleireguli wurden ebenfalls gewogen. Die Menge des abgeschiedenen Bleis ergab sich in Übereinstimmung mit den Angaben des Kupfercoulombmeters. In dem erhaltenen Blei konnte Kalium nicht gefunden werden.

Es wurden mehrere Versuchsreihen ausgeführt.

Reihe 1.

In dieser Reihe sollte nur der qualitative Nachweis der Überführung erbracht werden. Zur Elektrolyse kam eine vorher geschmolzene Mischung gleicher Äquivalente von *Na Cl* und *KCl* mit wenig $PbCl_2$. Es wurde nur der Kathodenraum untersucht und hierin nur Bleibestimmungen ausgeführt. Es ergab sich bei allen Versuchen ein Verlust an Blei, der grösser war, als die ausgeschiedene Menge. In Tabelle I sind einige dieser Resultate zusammengestellt. Hier bedeutet a die ausgeschiedene Menge Blei an der Kathode in Gramm, m_1 die Menge Blei vor der Elektrolyse im Kathodenraum, m_2 dieselbe nach der Elektrolyse, v den Verlust.

Tabelle I.

	a	m_1	m_2	v
1.	1,3596	5,7290	3,8752	1,8538
2.	0,7086	3,0270	1,8710	1,1560
3.	0,8988	4,5060	2,7090	1,7970
4.	0,9671	2,9746	1,6734	1,3010

Hieraus ist zu ersehen, dass bei dieser Elektrolyse tatsächlich das Blei auswandert. Wir vermuteten anfangs Versuchsfehler, doch lehrten auch spätere Versuche dasselbe.

Reihe 2.

Da hiernach die Existenz eines Doppelsalzes im Schmelzflusse nicht unwahrscheinlich war, so musste die Überführung des Alkalis bestimmt werden. Hierzu war das Trippelsalz zu kompliziert, man durfte bei einer Mischung aus nur zwei Salzen leichter übersehbare Verhältnisse erwarten. Es wurden daher Versuche mit einer Mischung aus viel KCl und wenig $PbCl_2$ unternommen. Dieselben sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle II.

	a	m_1 (Blei)	m_2 (Blei)	v (Blei)	m_1 (KCl)	m_2 (KCl)
5.	0,8318	6,0893	4,2251	1,8642	11,1160	13,4740
6.	0,6523	6,5170	5,2270	1,2900	11,5080	13,0210

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auch in diesem Gemisch das Blei bei der Elektrolyse aus dem Kathodenraume auswandert, während die Kaliumchloridmenge gleichzeitig zunimmt. Mithin liegt bei der Elektrolyse eines derartigen geschmolzenen Gemisches eine vollkommene Analogie mit dem klassischen Fall der Elektrolyse des Cyansilberkaliums vor, den Hittorf untersuchte.

Reihe 3.

Es wurde jetzt eine Mischung von der ungefähren Zusammensetzung: $PbCl_2 \cdot KCl$ der Elektrolyse unterworfen und die Versuche so quantitativ, als es eben möglich war, angestellt. Es ergaben sich ähnliche Verhältnisse. Auch aus dieser Mischung wird das Blei sekundär gefällt, während es gleichzeitig zur Anode wandert. Einige dieser Versuche liessen sich dazu benutzen, um eine vorläufige Berechnung der Überführungszahl anzustellen. Dieselben seien mitgeteilt:

7. Die ausgeschiedene Menge betrug 1,1147 g Blei, entsprechend 0,4218 g Kalium. Vor der Elektrolyse enthielt der Kathodenraum 21.505 g Blei, nach der Elektrolyse enthielt er 20,272 g. Der Verlust beträgt 1,233 g und ist grösser als die ausgeschiedene Menge. Der Kathodenraum enthielt ferner vor der Elektrolyse 8,247 g KCl und nach derselben 8,542 g KCl. Mithin ist Kalium im Betrage von 0,295 g KCl zugewandert, was einer Menge von 0,155 g Kalium entspricht. Hieraus würde sich die Überführungszahl für Kalium zu 0,36 berechnen.

8. Die ausgeschiedene Menge betrug 1,2939 g Blei, entsprechend 0,4896 g Kalium. Vor der Elektrolyse enthielt der Kathodenraum 21,310 g *Pb*, nach derselben die Menge von 19,399 g, der Verlust im Betrage von 1,911 g *Pb* ist grösser als die ausgeschiedene Menge. Hingegen enthielt der Kathodenraum vor der Elektrolyse 8,172 g *KCl*, nach der Elektrolyse 8,357 g *KCl*. Mithin sind zugewandert Kalium entsprechend 0,185 g *KCl* oder 0,0970 g Metall. Hieraus würde sich die Überführungszahl 0,19 ergeben.

Trotzdem diese Versuche nicht ohne Sorgfalt ausgeführt sind, so bietet die quantitave Behandlung geschmolzener Salze mancherlei Schwierigkeiten, die für diesen hier vorliegenden Fall, wie auch aus den Zahlen hervorgeht, noch nicht überwunden sind. Wenn es erlaubt ist, aus diesen beiden Bestimmungen das Mittel zu nehmen, so würde sich die Überführungszahl des Kaliums in der Schmelze gleicher Moleküle von Kaliumchlorid und Bleichlorid bei 800° zu etwa 0,3 ergeben. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass diese Zahl weiterer Betätigung bedarf. Als sicher darf wohl nur angenommen werden, dass sich auch in diesem Gemisch das Blei im Anion befindet.

Ganz merkwürdige Resultate ergeben sich, wenn man die Zahlen der Reihe 2 zur Berechnung zu verwerten sucht. Die ausgeschiedene Menge Blei im Versuche 5 entspricht einer Menge von 0,3134 g Kalium. Die zugewanderte Menge Kalium berechnet sich aber zu 1,234 g. Ebenso entspricht die ausgeschiedene Menge Blei im Versuche 6 0,2457 g Kalium, während die zugewanderte Menge Kalium sich zu 0,690 g Kalium berechnet. Man findet diese Eigentümlichkeit, dass die zugewanderte Menge Kalium grösser als die ausgeschiedene Menge ist, bei den Mischungen, in denen Kaliumchlorid in starkem Überschuss ist. Wenn hier nicht doch Versuchsfehler vorliegen, so würde dies dahin zu deuten sein, dass in diesen Fällen ausser dem komplexen Bleianion auch noch ein mit Kaliumchlorid gekuppeltes, komplexes Kaliumkation vorhanden ist. Würde sich dies bestätigen, so würde es erweisen, dass die Konstitution einer Salzschmelze unter Umständen von recht kompliziertem Charakter sein kann.

C.

Das Leitvermögen.

1. Einleitung.

Eine grosse Zahl von festen, chemischen Verbindungen und Salzen zeigt bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein merkliches Leitvermögen, das meist mit steigender Temperatur rasch anwächst und bei hohen Temperaturen zuweilen sehr beträchtlich wird. Gehen die Substanzen durch Schmelzung bei höherer Temperatur in den flüssigen Zustand über, so steigt das Leitvermögen wohl durchwegs mit steigender Temperatur bis zum Siedepunkte des betreffenden Körpers an. Das Leitvermögen der entsprechenden Gase und Dämpfe ist erheblich kleiner, als das der betreffenden Flüssigkeit. An der Stelle des Übergangs aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand findet eine Diskontinuität in der Leitfähigkeitskurve statt. Hingegen ist eine derartige Diskontinuität bei dem Übergange festflüssig an der Leitfähigkeitskurve oft nicht in so ausgesprochenem Masse zu bemerken, wie dies wohl erwartet werden sollte. Verschiedene Forscher leugnen sie sogar und nehmen ein allmähliches, kontinuierliches Ansteigen der Leitfähigkeitskurve beim Schmelzpunkte an. Wenn nun die vorliegende Darstellung, gemäss ihrer Aufgabe sich eigentlich nur auf den geschmolzenen Zustand beziehen sollte, so liegt es, wie aus dem eben Gesagten ersichtlich, in der Natur des Gegenstandes auch vielfach noch das Leitvermögen fester Körper zu berücksichtigen. Es sei jedoch hervorgehoben, dass es nicht in der Absicht der vorliegenden Darstellung lag, alles über das Leitvermögen fester Körper Bekannte zu sammeln, während in Rücksicht auf das Leitvermögen geschmolzener Salze möglichste Vollständigkeit angestrebt wurde.

2. Metallisches und Elektrolytisches Leitvermögen. Metalle, Metalloïde und Nichtmetalle.

Durch die Versuche von Davy („Phil. Transact., 1821, S. 431, Gilb. Ann. 71, S. 241) wurde 1821 zuerst festgestellt, dass das Leitvermögen der metallischen Leiter durch Erwärmung abnimmt. Hingegen scheint es Ohm („Pogg. Ann.", Bd. 63, S. 403) gewesen zu sein, der zuerst fand, dass bei den elektrolytischen Leitern das Umgekehrte stattfindet. Unter Leitern erster Klasse versteht man solche, welche den Strom hindurchlassen, ohne dass elektrolytische Wirkungen eintreten, während bei den Leitern zweiter Klasse mit dem Stromdurchgange gleichzeitige Abscheidung der näheren chemischen Bestandteile verknüpft ist.

Zu den Leitern erster Klasse müssen alle chemischen Elemente gehören, sofern dieselben nicht etwa Nichtleiter sind (Isolatoren). Es werden aber hierher auch einige chemische Verbindungen gerechnet, bei denen eine Elektrolyse bislang nicht nachweisbar war: einige Schwefelmetalle und einige Superoxyde. Bei einer anderen Reihe von chemischen Verbindungen und insbesondere bei sehr hohen Temperaturen kommt die Elektrolyse bei Stromdurchgang nicht ohne weiteres zur Erscheinung und ist daher vielfach übersehen worden. Es ist in folgendem dies als pseudometallisches oder konvektives Leitvermögen bezeichnet worden. Das pseudometallische oder konvektive Leitvermögen ist für die Elektrolyse geschmolzener Salze von ganz besonderer und eigenartiger Bedeutung.

Zu den Leitern zweiter Klasse gehören die geschmolzenen oder erhitzten chemischen Verbindungen und Salze, welche den Strom nur unter gleichzeitiger Elektrolyse leiten.

Ein Reihe von nichtmetallischen oder halbmetallischen Elementen zeigen mannigfaltige Übergangsstufen von den Isolatoren zum metallischen Leitvermögen und zu einigen Eigenschaften des elektrolytischen Leitvermögens. Dies letztere insofern, als diese Stoffe zwar ohne jede Abscheidung von näheren Bestandteilen den Strom zu leiten vermögen, hingegen ihr Leitvermögen mit steigender Temperatur wie bei den Elektrolyten zunimmt. Gerade diese Elemente zeichnen sich chemisch dann dadurch aus, dass sie in vielen allotropen Modifikationen vorkommen, von denen meist eine, manchmal auch mehrere, dem metallischen Zustande nahe kommen oder ihn wirklich erreichen. Es lässt sich der Vorschlag machen, den Namen „Metalloïd" für derartige Elemente und Zustände

zu reservieren, hingegen als „Nichtmetallisch“ dasjenige Element oder denjenigen Zustand zu bezeichnen, in welchem kein Leitvermögen stattfindet. Man würde also im ganzen unterscheiden zwischen folgenden Gruppen: 1. Nichtmetalle oder Isolatoren; 2. Metalloïde; 3. Metalle. Das Leitvermögen, welches in einem Metalloïde vorhanden ist, könnte dann darauf zurückgeführt werden, dass in der betreffenden Modifikation eine gewisse Anzahl metallisch leitender Moleküle vorhanden ist. Hingegen müssten nach dieser Theorie auch alle vollkommenen Nichtmetalle auch vollkommene Nichtleiter der Elektrizität sein. So sind Jod und Brom sicher äusserst vollkommene Isolatoren. Eine Angabe von I. Inglis, wonach geschmolzenes Jod den Strom leiten soll, wurde von Beetz („Pogg. Ann.“, Bd. 92, S. 452) dadurch widerlegt, dass er nachweisen konnte, dass die erhaltenen Spuren des Leitvermögens auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Brom ist ebenfalls Nichtleiter der Elektrizität (Balard. Ann. de Chim. et de Phys., Bd. 32, S. 345). Hingegen liegen die Verhältnisse bei weniger stark nichtmetallischen Elementen, wie Kohlenstoff, Selen Tellur, Phosphor, Schwefel, schon komplizierter.

Vom Kohlenstoff ist nur die Form des Diamantes, also der ausgesprochen am meisten nichtmetallische Zustand dieses Elementes, nichtleitend. Im übrigen leiten die verschiedenen Kohlenstoffformen, doch mit der Eigentümlichkeit, dass das Leitvermögen mit steigender Temperatur, wie bei den Elektrolyten, zunimmt. Auch das Selen verhält sich eigentümlich. Siemens („Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 159, S. 117 [1876]) unterscheidet drei Modifikationen: 1. kristallinisches Selen, welches aus amorphem Selen durch Erhitzen auf 100° C. erzeugt wird; 2. grosskörniges Selen, welches aus amorphem Selen durch Erhitzen auf 200° C. (10 Stunden lang) gewonnen wird; 3. Selen, welches aus geschmolzenem Selen durch sehr langsame Abkühlung entstanden ist. Die Modifikation 3 leitet völlig metallisch. Die Modifikation 2 scheint eine Lösung von metallischem in kristallinischem Selen zu sein. Die Modifikation 1, welche am allerschlechtesten leitet, scheint dem nicht metallischen Zustande am nächsten zu stehen. Tellur zeigt beim ersten Erwärmen erst eine Zunahme des Leitvermögens, dann eine Abnahme. Fester Phosphor leitet schlecht, geschmolzener aber etwas besser. Oktaëdrischer Schwefel leitet bis 80° C. nicht. Bei erhöhter Temperatur leitet er besser, nach dem Schmelzpunkt noch besser. Prismatischer Schwefel zeigt ein sehr kleines Leitvermögen. Über den elektrischen Widerstand des kristallisierten Siliciums siehe auch Le Roy, „L'Electrician“, Bd. 15, S. 101 [1898]; „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 5, S. 95 [1898].

3. Das pseudometallische oder das konvektive Leitvermögen.

In der vierten Reihe seiner grundlegenden Untersuchungen kam Faraday zur Aufstellung des Grundgesetzes des elektrolytischen Leitvermögens. Jede elektrolytische Leitung erfolgt nach ihm unter Zersetzung des Elektrolyten in seine chemischen Bestandteile. Von diesem Gesetz fand Faraday selbst jedoch einige ihm sehr bemerkenswert scheinende Ausnahmen. Dieselben waren: **Schwefelsilber, Quecksilberjodid, Fluorblei.** Diese Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein merkliches Leitvermögen zeigen, wurden mit zunehmender Temperatur zu Leitern, zeigten aber scheinbar keine Spur von Zersetzung und verhielten sich also wie Leiter erster Klasse. Zur Erklärung davon finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben, Untersuchungen, Beobachtungen, und es ist eigentümlich, zu bemerken, welche Schwierigkeiten der Forschung das Verhalten dieser Körper zu bereiten schien. Man kann nicht behaupten, dass die Erklärungen nach einem einheitlichen Gesichtspunkt ausgefallen sind. Ein einheitlicher Gesichtspunkt lässt sich aber ohne weiteres gewinnen. Man geht aus von den Erscheinungen, welche sich bei der Elektrolyse geschmolzener Salze darbieten. Durch Zusammenwirken einer Reihe von Umständen kann es, wie oben gezeigt worden ist (S. 32), hier vorkommen, dass der Reststrom derartige Dimensionen annimmt, dass eine Abscheidung, auch bei sehr starken Strömen, nicht mehr wahrzunehmen ist.

Das Leitvermögen der Elektrolyte in diesem Zustande kann als pseudometallisches oder konvektives bezeichnet werden. Übrigens kann auch in gewissen festen Verbindungen ein Leitvermögen, das auf wirklicher metallischer Leitung beruht, hervorgerufen werden durch Kurzschlüsse von Metallfäden, die durch Abscheidung die Substanzen in feinem Netzwerk durchziehen.

Unter diesen beiden, hier angegebenen Gesichtspunkten betrachtet, werden die folgenden Literaturangaben wohl ganz leicht verständlich sein.

Halbschwefelkupfer.

Hittorf („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 84, S. 1 [1851]) fand in dieser Verbindung eine dem Verhalten des Schwefelsilbers analoge Substanz. Das Material zu seinen Versuchen stellte Hittorf durch Erhitzen von fein zerteiltem Kupfer mit Schwefelblumen dar. Das Kupfer war hierzu aus angesäuerter Kupfersulfatlösung durch Zink gefällt,

wurde sorgfältig gewaschen und getrocknet. Durch die grosse Zerteilung geht die Verbindung von Schwefel und Kupfer bereits bei wenig erhöhter Temperatur unter Erglühen von statten. Die gebildete Masse leitet die Elektrizität gut und besteht aus Halbschwefelkupfer und etwas Einfach-Schwefelkupfer. Das Halbschwefelkupfer (Cu_2S) besitzt die Neigung, in Einfach-Schwefelkupfer (CuS) überzugehen. So entsteht z. B. Halbschwefelkupfer, wenn man Einfach-Schwefelkupfer in der Kälte mit Salpetersäure übergiesst. Hierbei geht die Hälfte des Kupfers als Nitrat in Lösung, während die andere Hälfte als Einfach-Schwefelkupfer zurückbleibt. Ebenso verbindet sich das Kupfersulfür leicht mit Schwefel zu Kupfersulfid. Einfach-Schwefelkupfer erweist sich nach Hittorf als ein ausgezeichneter Leiter erster Klasse. Halbschwefelkupfer ist hingegen nach Hittorf ein schlechter Leiter der Elektrizität. Entgegenstehende Behauptungen führt Hittorf darauf zurück, dass die Massen Quantitäten von Einfach-Schwefelkupfer enthalten.

Durch eine Reihe von sehr sorgfältig ausgeführten Versuchen überzeugte sich Hittorf, dass beim Glühen von Kupfersulfid nicht vollständig die Hälfte des Schwefels unter Bildung von Kupfersulfür verloren geht, vielmehr wird ein kleiner Teil Schwefel von dem Sulfür mit ausserordentlicher Hartnäckigkeit selbst bei Weissglühhitze zurückgehalten. Von diesem Anteil (der als Sulfid vorhanden ist) hängt das Leitvermögen des Sulfürs wesentlich ab. Davon überzeugte sich Hittorf dadurch, dass er die geschmolzene Masse in Stangenform goss. Hierbei hing es ganz von der Dauer der Schmelzung ab, welches Leitvermögen erhalten wurde. Je länger die Schmelzung, desto kleiner das Leitvermögen. Schwefelkupfer, bei kurzer Schmelzung erhalten, besitzt einen nicht kristallinischen Bruch und eine etwas dunklere Farbe, und es sind derartige Zylinder gute metallische Leiter. Der beste derartige Leiter hatte ein Leitvermögen von $^1/_{78}$ des Platins. Derselbe enthielt ungefähr 1 % Schwefel mehr als der Formel Cu_2S entspricht, nämlich 21 % Schwefel. Von dem überschüssigen Schwefelgehalt kann man sich auch dadurch überzeugen, dass man das Kupfersulfür als gepulverte Masse in einem Glasröhrchen im Kohlensäuregas erhitzt. Der überschüssige Schwefel entweicht dann teilweise als Sublimat. Erhitzt man längere Zeit die Substanz im geschmolzenen Zustande, so entweicht der Schwefel vollständiger und die Substanz leitet dann immer schlechter. Je schlechter sie leitet, desto reiner ist sie. Hittorf konnte Zylinder bekommen, deren Widerstand 10000 mal so gross als derjenige des Platins war.

Schlechtleitendes Schwefelkupfer lässt sich durch Schmelzen mit etwas Schwefel in gutleitendes verwandeln.

Ein sehr auffallendes Verhalten zeigt das schlechtleitende Schwefelkupfer (möglichst reines Kupfersulfür) in der Glühhitze. Erhitzt man dasselbe im trockenen Kohlensäuregas, so wachsen auf seiner Oberfläche feine Haare von metallischem Kupfer hervor, in ähnlicher Weise, wie das in der Natur vorkommende Haarkupfer. Es findet hierbei kein Gewichtsverlust, noch eine Abscheidung von Schwefel statt, doch steigt das Leitvermögen nach jedesmaligem Erhitzen stark an. Hiernach zersetzt sich ein Teil des Kupfersulfürs in Kupfer und Kupfersulfid. Die Zersetzung findet aber nur an der Oberfläche, aber nicht im Inneren der Zylinder statt. In starker Glühhitze, in welcher das Sulfür schmilzt, wird diese Zersetzung stärker, bei Temperaturen unterhalb der Glühhitze tritt hingegen die Zersetzung nicht ein.

Bei niederer Temperatur lässt sich reines Kupfersulfür noch schwieriger darstellen, es bilden sich dann stets Massen, welche metallisches Kupfer enthalten, auch auf nassem Wege, beim Behandeln von frisch gefälltem Kupferchlorür mit Schwefelwasserstoffgas bekommt man metallhaltige Produkte. Alle diese Produkte leiten infolge dieses Metallgehaltes. Ebenso leiten alle natürlich vorkommenden Halbschwefelkupfer. Hiernach rührt das Leitvermögen des natürlichen Kupferglanzes **von einem Gehalt an metallischem Kupfer her.**

Der Widerstand des Kupfersulfürs nimmt mit steigender Temperatur sehr rasch ab. Hierbei leitet das Sulfür elektrolytisch. Es bildet sich an der Kathode metallisches Kupfer, an der Anode Schwefel. Erwärmt man einen Zylinder von (reinem) Kupfersulfür über 110°, so genügt bereits ein Grovesches Element, um die Elektrolyse deutlich hervorzurufen. Das Kupfer bildet hierbei wiederum haarförmige Büschel, und im Innern der Masse tritt das Kupfer in Form von Blättchen auf. Die Ausscheidung rückt allmählich von der kathodischen zur anodischen Seite des Stäbchens weiter, wobei die Stäbchen gesprengt werden und zerbrechen. Der Schwefel wird an der Anode nicht frei, sondern verbindet sich mit dem Sulfür zu Sulfid, das sich in der Masse verbreitet. Hierbei tritt auch Polarisation auf.

Bei fortwährendem Durchleiten des Stromes (bei konstanter Temperatur) nimmt nun aber die Elektrolyse rasch ab, während gleichzeitig das Leitvermögen immer mehr und mehr ansteigt. Der

Zylinder leitet immer besser und immer mehr metallisch, je mehr Kupfersulfid er enthält.

Die Abnahme des Widerstandes des Sulfürs mit der Temperatur erklärt Hittorf durch das Auftreten einer grösseren Beweglichkeit der Teilchen, genau so, wie dies bei allen elektrolytischen Leitern der Fall ist.

Das Verhalten des Halbschwefelkupfers als Elektrolyt steht nach Hittorf im Widerspruch mit den optischen Erscheinungen dieses Körpers, welche eine rein metallische Leitung erwarten lassen, diese haben demnach nichts zu bedeuten (siehe auch die Ausführungen auf S. 46).

Schwefelsilber.

Auch über diese zuerst von Faraday aufgefundene scheinbare Ausnahme seines Gesetzes, dass die elektrolytische Leitung mit Abscheidung verknüpft sein müsse, hat Hittorf („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 84, S. 20 [1851]) eine ausführliche Untersuchung angestellt. Bei der Darstellung des Schwefelsilbers muss mit peinlichster Sorgfalt verfahren werden, um auch die kleinsten Quantitäten freien Silbers in den Präparaten auszuschliessen. Dasselbe schmilzt mit dem Schwefelsilber zusammen und verändert das Leitvermögen. Fein zerteiltes metallisches Silber, erhalten durch elektrolytische Reduktion von feuchtem gefällten Chlorsilber wurde nach dem Waschen und Trocknen mit der erforderlichen Menge Schwefelblumen gemischt und im Porzellantiegel durch mässiges Erwärmen in Schwefelsilber übergeführt. Das so erhaltene Schwefelsilber wurde abermals mit Schwefel versetzt und in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase, die, um die Luft abzuschliessen, in kapillare Spitzen ausgezogen waren, wieder geschmolzen. Der überschüssige Schwefel entwich durch die Spitzen. Das Silbersulfid schmilzt bei Hellrotglut. Nach dem Erstarren lässt es sich auf der Drehbank bearbeiten. Es bildet eine geschmeidige, etwas biegsame Masse, die sich mit dem Messer schneiden lässt, ist schwarzgrau und metallglänzend.

Es leitet schon bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytisch. Es entsteht an der Kathode, an der Stelle, wo diese aufliegt, ein weisser Silberfleck, doch tritt sehr rasch Isolation durch abgeschiedenen Schwefel ein. Erwärmt man das Schwefelsilberstäbchen im Ölbade, so treten die von Faraday beschriebenen Erscheinungen auf, der Widerstand nimmt rapid ab, während auch nach längerem Durchleiten des Stromes kaum eine irgendwie grössere Menge Silber abgeschieden wird. Mithin ist jetzt eine Art metallische Leitung eingetreten. Hittorf diskutiert zur Erklärung dieser Erscheinung

zwei Möglichkeiten: Entweder es wird das Schwefelsilber wirklich in einen metallischen Leiter verwandelt, oder aber es bildet sich eine Brücke von Silberfäden, die zwischen Kathode und Anode einen Kurzschluss hervorruft. Erstere Ansicht ist bereits von Faraday aufgestellt worden, für dieselbe scheint der Umstand zu sprechen, dass das Leitvermögen beim Erkalten wieder abnimmt. Nach Hittorf ist jedoch diese Ansicht nicht haltbar. Es lässt sich zeigen, dass sich bei der Elektrolyse ein haarfeiner Kurzschluss von Metall zwischen den Elektroden ausbildet. Nach längerem Durchleiten findet man das Silber in etwas grösserer Menge. Um diese Versuche auszuführen, ist es nur nötig, dafür zu sorgen, dass der Strom nicht durch den abgeschiedenen Schwefel isoliert wird. Dies kann z. B. durch Anwendung einer Elektrode aus Halbschwefelkupfer geschehen, welche den Schwefel als Kupfersulfid aufnimmt.

Hiernach erklären sich die Erscheinungen am Schwefelsilber in der Weise, dass elektrolytische Leitung angenommen werden muss. Die Abnahme des Widerstandes beim Erwärmen wird durch die Erweichung (grössere Beweglichkeit der Teilchen) bestimmt. Hierüber superponiert sich die Nebenerscheinung, dass sich ein metallischer Kurzschluss von Silber bilden kann. Das Verhalten des Schwefelsilbers als Elektrolyt steht nach Hittorf in Widerspruch mit den optischen Erscheinungen, welche eine wirkliche metallische Leitung erwarten lassen. Diese haben demnach nichts zu bedeuten (siehe auch die Ausführungen auf S. 46).

Quecksilberjodid.

Hierüber wurde eine Untersuchung von Beetz („Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 92, S. 457 [1854]) ausgeführt. Das Quecksilberjodid wurde zu seiner Reinigung zweimal sublimiert und zu den Versuchen in ein Glasrohr gebracht, in dessen eines Ende ein Platindraht eingeschmolzen war. Hierauf wurde das Jodid bis zum anfangenden Sieden erhitzt, um möglicherweise eingeschlossene Feuchtigkeit zu entfernen, dann wurde ein zweiter Platindraht eingeführt und auch das zweite Ende des Rohres zugeschmolzen. Das Glasrohr wurde hierauf in einem Sandbade zu den Versuchen erhitzt. Jedesmal bei 110° begann es zu leiten, wobei es noch fest war. Der Eintritt des Leitvermögens fällt mit dem Punkte zusammen, bei welchem die gelbe Farbe des Präparates auftritt, die es annimmt, bevor es schmilzt. Das gelbe Jodid leitet elektrolytisch, dies ergibt sich daraus, dass Polarisation auftritt, welche durch ein Galvanometer entladen werden konnte. Nach weiterem Erhitzen und Durchleiten des Stromes während

einer Stunde wurde das Rohr aufgebrochen. An den Elektroden konnte jedoch weder abgeschiedenes Quecksilber, noch Jod nachgewiesen werden, obwohl in einem eingeschalteten Silbervoltameter 0,005 g *Ag* abgeschieden worden waren. Bei Wiederholung des Versuches in grösserem Massstabe und unter Anwendung eines stärkeren Stromes ergaben sich im Silbervoltameter 0,162 g *Ag*. An der Kathode konnte aber ebenfalls kein Quecksilber nachgewiesen werden, hingegen war die Schmelze um die Anode schwarz gefärbt und reagierte auf Stärkekleisterpapier. Hier war also Jod abgeschieden worden. In der Umgebung der Anode verwandelt sich also das Jodür in Jodid. Wenn die Jodidbildung vollendet ist, wird dann des weiteren Jod abgeschieden. Hieraus folgt, dass auch das Jodid elektrolytisch leitet. Das ausgeschiedene Jod vereinigt sich aber fortwährend mit dem durch mechanische Mischung von der Kathode ankommenden Jodür, eine quantitative Übereinstimmung der abgeschiedenen Mengen Jod mit dem Silbervoltameter ist daher nicht zu erreichen gewesen, die erhaltenen Jodmengen werden stets zu klein gefunden. Aber noch ein zweiter Umstand vermindert die Jodabscheidung. Das Jodür wird nämlich beim Erwärmen in metallisches Quecksilber und Jodid zerlegt. Beetz leitete durch erwärmtes Jodür den Strom. Es bildete sich an der Kathode Quecksilber. Gleichzeitig bildete sich aber auch innerhalb des Elektrolyten Quecksilber durch die thermische Zersetzung, wenn auch in geringerem Masse. Das gleiche muss der Fall sein, wenn bei der Elektrolyse des Jodids sich Jodür bildet, das in dem Jodid gelöst bleibt. Nach Beetz bilden sich hiernach bei der Elektrolyse des Jodids Zweigströme, zu deren Entstehen das Vorhandensein eines, die beiden Pole völlig verbindenden Quecksilberfadens nicht erforderlich ist. An der Anode wird immer nur so viel Jod entwickelt, als dem Zweigstrom entspricht, der von diesem Pol unmittelbar durch die geschmolzene Masse und nicht durch das Quecksilber geht. Ferner bildet sich innerhalb des Elektrolyten eine Elektrolyse zwischen je zwei Quecksilberteilchen aus, bei der einerseits so viel Jodid zersetzt wird, wie sich anderseits bildet, so dass dadurch nur die Lage der Quecksilberteilchen verändert wird.

Fluorblei.

Über das Leitvermögen dieser Substanz lauten Faradays Angaben sehr bestimmt: „Wenn ein Stück dieser Substanz, welches geschmolzen und abgekühlt war, in den Stromkreis geschaltet wurde, so unterbrach es den Strom. Erhitzt wurde es jedoch leitend, noch

ehe es rotglühend war, es konnten sogar Funken daraus gezogen werden, solange es noch fest war. Der Strom allein steigerte dann die Hitze, bis es schmolz, worauf es ebensogut zu leiten schien als das metallene Gefäss, in dem es enthalten war. Während der ganzen Zeit war kaum eine Spur von Zersetzung im Fluorid zu bemerken."

Fremy („Compt. rend.", Bd. 38, S. 393) zählt dagegen das Fluorblei zu den zersetzbaren Salzen.

Beetz („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 92, S. 461 [1854]) stellte Fluorblei aus Fluorkalium und Bleinitrat oder -acetat mit äusserster Sorgfalt her. Er fand die elektrischen Eigenschaften so, wie sie Faraday angegeben, doch leitete die Substanz schlechter als Metalle, aber besser als Jodquecksilber. Sobald die Leitung begann, konnte auch Polarisation an den die Substanz berührenden Platinblechen nachgewiesen werden. Wurde die Substanz zum Schmelzen erhitzt, so entwickelte sich an der Anode ein farbloses Gas, während sich gleichzeitig die Masse um die Anode braun färbte. Um die Kathode sammelte sich ein grauer Körper. Nach einer Stunde war die Anode geschwärzt und sichtlich angegriffen. Die Schwärzung war durch Kochen mit rauchender Salpetersäure oder mit Kali nicht zu vermindern. (Nach dieser Angabe dürfte die Schwärzung nichts anderes als Platinschwarz gewesen sein, die Platinanode war formiert worden und ein Teil des Platins hat sich mit brauner Farbe in dem Bleifluorid aufgelöst. R. L.) Die Kathode war zu einer lockeren Masse angeschwollen, die aus einer Legierung von Platin mit Blei bestand. (Die graue Masse um die Kathode enthielt vermutlich metallisches Blei, welches in der Schmelze als Bleinebel (siehe S. 40) vorhanden war. R. L.) Die abgeschiedene Bleimenge an der Kathode stimmte fast völlig auf das Faradaysche Gesetz, so dass Beetz die Ansicht ausspricht, dass das Fluorblei zu den gewöhnlichen Elektrolyten zu rechnen sei.

Der Unterschied in den Auffassungen Faradays und Beetz' ist wohl jedenfalls ausschliesslich in der Temperatur begründet, bei welchen beide Forscher arbeiteten. Faraday arbeitete offenbar bei höherer Temperatur als Beetz. Hierbei konnten die Metallnebel bis zur Anode gelangen, und es muss die Wiedervereinigung von Blei mit elementarem Fluor (siehe S. 38) bei Gegenwart von zerstäubtem und gelöstem Platin als Katalysator gewiss mit sehr grosser Geschwindigkeit vor sich gehen. Hierdurch erhielt also Faraday pseudometallische Leitung, während Beetz elektrolytische Abscheidung bekam.

Stäbchen aus Oxyden.

Das Leitvermögen von Stäbchen aus Oxyden wurde von Nernst („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 6, S. 41 [1899]) gelegentlich der Erfindung der Nernst-Lampe untersucht. Leitet man durch ein aus einem oder mehreren Oxyden gepresstes Stäbchen, das vorher vorgewärmt ist, einen Strom, so steigt die Temperatur des Stäbchens und mit ihr das Leitvermögen enorm an.

Um eine Elektrolyse zu vermeiden, wurde anfänglich ausschliesslich Wechselstrom verwendet, später untersuchte Nernst das Verhalten Gleichstrom gegenüber. Es zeigte sich bald, dass Gemische von Oxyden Hunderte von Stunden durch Gleichstrom im Glühen erhalten werden können, ohne dass, wie anfänglich zu befürchten war, eine störende Zersetzung durch den Strom eintritt. Der Gedanke, dass man es mit einer metallischen Leitfähigkeit zu tun habe, ist nach Nernst abzuweisen. Allgemein kann man zunächst sagen, dass alle metallisch leitenden Stoffe fein gepulvert schwarz und selbst in dünnen Platten völlig undurchsichtig sind, während die Substanz der Nernst-Glühkörper weisslich und deutlich durchscheinend ist. Die Undurchsichtigkeit der metallisch leitenden Substanzen ist bekanntlich nicht nur eine Erfahrungssache, sondern sie wird auch von der elektromagnetischen Lichttheorie sehr schön dadurch erklärt, dass die Elektrizität bei den metallischen Leitern, woselbst sie nicht mit träger Masse behaftet wandert, auch den schnellen Lichtschwingungen gegenüber zu folgen vermag, und dass daher die metallischen Leiter die Lichtschwingungen in Joulesche Wärme umzusetzen, d. h. zu absorbieren vermögen, während die Elektrolyte für so schnelle Schwingungen völlig isolieren.

Nernst ist der Ansicht, dass man in der optischen Lichtabsorption, bezw. in der dadurch nach dem Kirchhoffschen Strahlungsgesetze bedingten Lichtemission ein sehr einfaches Kriterium dafür besitzt, ob es sich um metallische oder elektrolytische Leitung handelt. So erscheint z. B. die Annahme, dass der elektrische Lichtbogen metallisch leitet, schon durch die auswählende Lichtemission desselben völlig widerlegt und ebensowenig darf man der gut leitenden bläulich durchscheinenden Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak metallische Leitfähigkeit zuschreiben. Auf der anderen Seite spricht schon die tiefschwarze Farbe und grosse Undurchsichtigkeit gewisser Metalloxyde und Superoxyde entschieden für eine metallische Leitfähigkeit (vergl. hiergegen die Ausführungen auf S. 46, 166, 169 und 170).

Fernere Beweise dafür, dass es sich um rein elektrolytische Leitung handelt, bieten nach Nernst folgende Beobachtungen. Beigemengte farbige Oxyde, wie diejenigen des Eisens und des Cers, wandern deutlich sichtbar an die Kathode; Stifte, die viel Magnesia enthalten, geben nach einiger Zeit deutliche Auswüchse an der Kathode, die offenbar von verbranntem Magnesium herrühren. Besonders auffallend aber ist, dass Stifte, die durch Gleichstrom im Glühen erhalten werden, deutlich polare Unterschiede an den beiden Elektroden zeigen; die Kathode ist immer sehr viel dunkler als die Anode. Die Erklärung hiervon dürfte nahe liegen; an der Kathode wird Metall ausgeschieden, das sofort zu Oxyd durch den Sauerstoff der Luft verbrannt wird, wodurch der Stift daselbst eine gute Leitfähigkeit behält; an der Anode entwickelt sich die äquivalente Menge Sauerstoff, und da infolge der Ionenwanderung die Gegend in der Nähe der Anode ärmer an gelöstem leitenden Stoffe wird, so wächst der Widerstand, und infolgedessen tritt daselbst eine stärkere Joulesche Wärme-Entwicklung ein.

Man könnte nun erwarten, dass eine völlige Entmischung des Stiftes eintreten müsste; es sind auch Anzeichen dafür vorhanden, aber die Entmischung tritt nur bis zu einem gewissen, verhältnismässig geringen Grade ein, worauf dann Diffusion ausgleichend wirkt. Im stationären Zustand geht also nach dieser Anschauung in dem Glühkörper keine andere Veränderung vor, als dass der Sauerstoff an der Anode in Freiheit tritt, an der Kathode aber umgekehrt in den Glühkörper hineinwandert. Nach dieser Auffassung ist also Sauerstoff nötig, um die Leuchtkörper mit Gleichstrom zu speisen; dies bestätigt der Versuch, doch zeigt sich, dass sehr geringe Mengen Sauerstoff, wie sie z. B. durch Dissociation vorhandener Spuren von Feuchtigkeit sich bilden, zur Depolarisation bereits ausreichend sind. In einer Wasserstoffatmosphäre vermag ein Glühkörper ebenfalls längere Zeit zu glühen, meistens aber wird er durch Reduktionserscheinungen, die an der Kathode auftreten, bald zerstört.

Der Strom, welcher die Nernst-Stifte dauernd im Glühen erhält, ist also nichts anderes, als ein sogen. Reststrom. Während aber bei gewöhnlichen Temperaturen der Reststrom, der eine scheinbare Abweichung von Faradays Gesetz der elektrolytischen Abscheidung bedingt, von relativ geringer Bedeutung ist, tritt er bei den kolossalen Temperaturen der Glühkörper so sehr in den Vordergrund, dass hier umgekehrt die eigentliche Elektrolyse fast völlig verschwindet (siehe S. 10, 16 u. 32). Die Glühkörper werden so zu scheinbar metallischen Leitern (siehe S. 166).

4. Leitvermögen der Salze im festen Zustande.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Leitvermögen geschmolzener Salze (siehe das folgende Kapitel) entdeckte Faraday 1833 auch dasjenige der Salze und vieler anderer Verbindungen im festen Zustande. Er entwickelte auch, dass dieses Leitvermögen ein elektrolytisches ist.

Beetz („Pogg. Ann.", Bd. 92, S. 457 u. 461 [1854]) wies die Anwesenheit der elektrolytischen Polarisation in festem und erwärmtem Quecksilberjodid und ebenso in Bleifluorid nach.

Lapschin und Tichanowitsch („Bull. Acad. Petersb.", Bd. 4 [1861]) zeigten dann, worauf ebenfalls schon Faraday hingewiesen hatte, dass eine Reihe von bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger, auch fester Chloride, ferner die metallorganischen Verbindungen sehr schlechte Leiter der Elektrizität sind. So die Verbindungen: Zinkäthyl, Quecksilberäthyl, Zinkmethyl, Quecksilbermethyl, Aluminiummethyl, Zinkamyl, Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid, Arsentrichlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilberchlorür, Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthan, Perchloräthylen.

Das Leitvermögen von Bleichlorid, Bleibromid, Bleijodid in festem Zustande wurde ausführlich von E. Wiedemann („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 154, S. 318 [1875]) untersucht. In ein weites Reagierglas wurden zwei Platinbleche eingesenkt, zwischen die die zu untersuchende Substanz in pulverförmigem Zustande eingebracht wurde. Entweder wurde sie dann nur festgedrückt oder wie beim Chlorblei geschmolzen und wieder erstarren gelassen. In letzterem Falle war natürlich die Berührung der einzelnen Teile der Masse eine weit innigere als im ersteren, trotzdem dass im Bleichlorid sich beim Erstarren Sprünge bilden. In das Pulver wurde ein Thermometer eingesenkt. Wenn die Substanz im geschmolzenen und wieder erstarrten Zustande verwendet wurde, so wurde auf dieselbe Pulver der gleichen Substanz aufgeschüttet und in diesem die Temperaturmessung angestellt. Die Platinbleche wurden einmal in den Stromkreis in der Weise eingeschaltet, dass der von vier Chromsäure-Elementen gelieferte Strom durch die zu untersuchende Substanz und ein Spiegelgalvanometer ging, dann wurde die Batterie ausgeschaltet und die beiden Platinbleche mit dem Galvanometer verbunden. Der auftretende Polarisationsstrom bewies die elektrolytische Leitung. Das Leitvermögen nahm mit der Temperatur zu, doch liess sich aus den Beobachtungsdaten kein genaues Mass für diese Zunahme ableiten, da bei der Erwärmung die einzelnen Körner der Substanz in mehr oder weniger innige Berührung kommen.

Th. Gross („Berl. Akad. Berichte“ 1877, S. 500) untersuchte eine Reihe von festen Salzen: Kupfervitriolkristalle, Manganosulfat, Kalialaun, ferner auch gefrorene, sehr verdünnte Salzlösungen und konstatierte deren elektrolytisches Leitvermögen durch Auftreten der Polarisation. Seignettesalzkristalle leiteten bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber schon beim Erwärmen auf 40° C. Es leitete ferner geschmolzenes Chlorblei und Jodblei.

Ferner untersuchte W. E. Ayrton („Phil. Mag.“ [5], 6, S. 132 [1878]; „Chem. News“, Bd. 37, S. 247) den Widerstand von Chlorblei, wobei er zu denselben Resultaten wie E. Wiedemann gelangte.

S. P. Thompson („Natur“, Bd. 24, S. 469 [1881]) fand bei Quecksilber-Kupferjodid zwischen 82° C. und 92° C. beinahe eine Verdoppelung des Leitvermögens. Hierbei ändert sich auch die Farbe von rot zu schwarz und damit die Modifikation des Salzes. Dieses Verhalten entspricht nach Thompson dem von der elektromagnetischen Lichttheorie geforderten, indem dieser Körper in dünnen Schichten durchsichtig ist, während er beim Erwärmen undurchsichtig wird. Die Messungen sind mittels statischer Elektrizität ausgeführt.

Das Leitvermögen der drei festen Silberhaloïde ist von W. Kohlrausch quantitativ bestimmt worden (siehe über diese Messungen im folgenden Abschnitt). Bemerkt sei, dass hier zum ersten Male die Wechselstrommethode angewendet wird.

Andrews („Proc. Edinb. Roy. Soc.“, Bd. 13, S. 275 [1884/85]; „Beibl. d. Phys.“, Bd. 10, S. 503) schmolz Kaliumchlorid, -bromid und -jodid in einem Platintiegel ein und fand, dass das Leitvermögen dieser Salze unterhalb des Schmelzpunktes fast plötzlich aufhört, während Kaliumkarbonat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat und Kaliumsulfat auch im erstarrten Zustande noch leitend bleiben.

Geschmolzenes Quecksilberchlorid wurde von J. W. Clark („Phil. Mag.“ (5), Bd. 20, S. 37 [1885]; „Beibl. d. Phys.“, Bd. 10, S. 45) leitend befunden.

Eine Anzahl von festen Salzen wurde in Rücksicht auf den Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen von L. Grätz („Wiedem. Ann. d. Phys.“, Bd. 29, S. 314 [1886]) genauer untersucht. Es ergab sich, dass dieselben ebenso wie durch Erhöhung der Temperatur durch Erhöhung des Druckes ein beträchtliches Leitvermögen erlangen. Das Leitvermögen k ist in den folgenden Tabellen von Grätz auf $Hg = 1$ bezogen.

Druck Atm.	Jodsilber $k \cdot 10^8$	Chlorsilber $k \cdot 10^8$	Bromsilber $k \cdot 10^8$	Chlorblei $k \cdot 10^8$	Bromblei $k \cdot 10^8$	Jodblei $k \cdot 10^8$	Natriumnitrat $k \cdot 10^8$
0	0,022	0,014	0,005	<0,00077	<0,00031	<0,00087	<0,001
4000	4,975	2,470	1,161	0,00882	0,00388	0,00680	0,011

Diese Versuche stehen nach Grätz mit den Beobachtungen von Spring („Bull. de l'Acad. roy. de Belg." (2), Bd. 45 [1878] bis (3), Bd. 7 [1884]) in Zusammenhang.

Auch die Belichtung lichtempfindlicher Salze ändert nach Sv. Arrhenius („Wiener Akad. Ber." (2), Bd. 96, S. 831 [1887]; „Beibl. d. Phys.", Bd. 12, S. 119) ihr Leitvermögen. Um eine rechteckige Glasplatte wurden zwei parallele Silberdrähte gewickelt, so dass ihr Abstand 2 mm betrug. Hierauf wurde eine ammoniakalische Lösung von Chlor- oder Bromsilber aufgestrichen und langsam erhitzt, bis eine dünne Haut von Silbersalz zurückbleibt. Es wurden nun durch einen Schlitz verschiedene Teile eines Spektrums auf die Platte geworfen. Die Silberdrähte waren mit einem Spiegelgalvanometer verbunden. Es zeigte sich, dass der zwischen den Silberdrähten befindliche Teil des Salzes mit der Belichtung seinen Widerstand ändert. Für die verschiedenen Farben wuchs die Wirkung von Rot bis zur *G*-Linie erst langsam, dann schneller und darauf wieder langsamer und fiel dann bis zum Ultraviolett in umgekehrter Reihenfolge. Hierdurch zeigte sich auch, dass die Wirkung nicht durch Wärmewirkungen hervorgerufen ist.

Brown („Phil. Mag." [5], Bd. 33, S. 82 [1891]) beschäftigte sich mit dem Leitvermögen von Ferrocyankupferkalium. Dasselbe wurde durch Fällung dargestellt, ausgewaschen und getrocknet. Es zeigte zwischen zwei Kohlenelektroden eingepresst einen absoluten Widerstand von $^3/_4$ Megohm. Bei Verbindung mit einem Galvanometer ergab sich ein der elektrolytischen Leitung entsprechender Polarisationsstrom. Wurde aber der Niederschlag aus reiner Kupfersulfatlösung mittels Ferrocyanwasserstoffsäure gefällt und nach dem Waschen im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, so ergab sich der Widerstand etwa doppelt so gross, während Brown merkwürdigerweise keine Polarisation (wahrscheinlich infolge von Depolarisationserscheinungen) bemerken konnte.

Eine sehr ausführliche Untersuchung über die elektrische Leitfähigkeit fester Elektrolyte bei verschiedenen Temperaturen rührt aus dem Laboratorium von E. Wiedemann von J. Rosenthal („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 43, S. 700 [1891]) her. Rosenthal stellte seine ersten Versuche mit Chlorblei an. Dasselbe wurde in einem Reagierglase geschmolzen und ergab beim Abkühlen eine von vielen Rissen durchsetzte Masse. Um diese zu vermeiden, wurde das Salz unter sehr verschiedenen Umständen erkalten gelassen. Langsam abgekühltes Bleichlorid zeigte viele Risse, dagegen erhielt man durch Ausgiessen der geschmolzenen Masse auf eine Eisenplatte ziemlich homogene Stücke, die aber sehr

brüchig waren. Dann wurde geschmolzenes Chlorblei in ein etwa 8 mm weites und 1 mm starkes Kupferröhrchen, das unten mit einem Kork verschlossen war, gegossen. Der so erhaltene Zylinder zeigte Spaltungsflächen, unter deren Benutzung homogene Stücke herausgeschnitten werden konnten. Diese wurden mit Schmirgelpapier abgerieben und die ebenen Flächen mit Bleistift graphitiert. Der Graphitüberzug wurde mit echtem Blattgold vergoldet und die so hergestellten Stücke in einem Luftbad verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Ein gut federnder Kontakt wurde an das Blattgold angedrückt. Es zeigte sich aber, dass ein derartig hergestellter Kontakt nicht haltbar ist. Durch das Erwärmen und wieder Abkühlen löst sich das Blattgold ab. Auch elektrolytische Verkupferungen der Graphitschicht erwiesen sich nicht besser. Der Graphit selbst haftete noch am besten. Versuche, die Graphitschicht durch Aufpressen von Graphit in einer Presse zu verstärken, fielen daher etwas besser aus, allein es zeigte sich, dass auch diese Schichten mit der Zeit ihren Kontakt am Chlorblei änderten. Ganz allgemein ist es überhaupt nicht zu empfehlen, das Leitvermögen plastischer Substanzen im Kontakt mit starren Elektroden zu bestimmen. Dass Chlorblei schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes zu den plastischen Substanzen gehört, ergibt sich, wenn man es bei einer Temperatur von 300 bis 360° C. unter hohen Drucken presst. Es wird dann wie Wachs nach allen Richtungen aus den Formen herausgepresst. Die definitiven Versuche Rosenthals wurden nach diesen Erfahrungen in folgender Weise angestellt. In die gepressten oder geschmolzenen Stücke (Zylinder von 12 mm Durchmesser und 4 bis 10 mm Höhe) wurden parallel der Zylinderachse zwei verschieden weit voneinander entfernte Löcher gebohrt, deren Begrenzungsflächen mit einem Bleistift graphitiert wurden. Die Stücke kamen in ein Luftbad mit Thermoregulatoren. Die Zuleitungsdrähte bestanden in dünnen, in Glasröhren eingeschmolzenen Platindrähten, die ausserhalb des Luftbades mit langen Kupferdrähten verbunden waren. Auf dem mit Asbestpappe belegten Boden des Luftbades stand ein kleines Gestell aus Eisendraht, auf dem ein Stückchen Asbestpappe lag. Auf dieser befand sich ein Glimmerblättchen und auf diesem endlich das Versuchsstück. In die graphitierten Bohrungen des letzteren wurde etwas Rosesches Metall gebracht und nun das Luftbad angeheizt. Nachdem das Rosesche Metall geschmolzen war, wurden die Zuleitungsdrähte in dasselbe eingetaucht. Die Graphitschicht schützt gleichzeitig den Elektrolyten vor der Entstehung einer möglicherweise schlecht leitenden chemischen Verbindung mit den Bestand-

teilen des Roseschen Metalles, die bei höheren Temperaturen vielleicht eintreten könnte. Rosenthal führte keine absoluten Messungen aus, weshalb davon abgesehen werden kann, sein Zahlenmaterial wiederzugeben. Folgende Resultate wurden erhalten.

Bleichromat. Die gepressten Stücke waren sehr fest. Das Leitvermögen nimmt mit der Temperatur zu. Ausserdem beobachtet man eine Abnahme des Leitvermögens mit der Zeit. Es wurde die Frage untersucht, ob dies herrührt von einer Verschlechterung des Kontaktes, von Spuren von vorhandener Feuchtigkeit oder von molekularen Veränderungen im Elektrolyten. Die Versuche ergaben, dass die Ursache der Veränderung des Leitvermögens mit der Zeit höchst wahrscheinlich im Elektrolyten selbst zu suchen sind.

Bleichlorid. Das Salz wurde sowohl in kristallinischem, wie in amorphem Zustande untersucht. Das Leitvermögen nimmt mit der Temperatur zu, hier bemerkt man ferner eine Zunahme des Leitvermögens mit der Zeit. Die hierüber angestellten Versuche lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass dieselbe ebenfalls in einer Modifikationsänderung ihre Ursache hat.

Bleibromid. Zur Untersuchung kam sowohl kristallinisches Bleibromid als auch amorphes. Das aus kristallinischem Bleibromid hergestellte Stück leitete besser wie das amorphe. Mit der Zeit findet eine Zunahme des Leitvermögens statt.

Bleijodid. Erst von 200° C. an konnte Leitvermögen konstatiert werden. Ein grösserer Unterschied des Leitvermögens des kristallinischen Salzes und des amorphen konnte nicht festgestellt werden. Im übrigen wurde das Rosesche Metall von den Stäbchen stark angegriffen.

Bleiborat leitet in festem Zustande bis etwa 340° C. fast gar nicht, dagegen ganz vorzüglich bei höheren Temperaturen, wenn es plastisch zu werden anfängt.

Kaliumbichromat verhält sich ähnlich. Es fängt bei etwa 310° C. an zu leiten.

Gelbes Kaliumchromat zeigt bei 350° C. noch kein Leitvermögen. Wird es jedoch sehr stark erhitzt, so ist ganz deutlich ein solcher bemerkbar.

Kaliumsulfat leitet bei höheren Temperaturen besser als Kaliumchromat.

Ultramarin leitet innerhalb der angewandten Temperatur besser als Kaliumchromat, schlechter als Kaliumsulfat.

Kobaltborat leitet besser als Ultramarin, aber schlechter als Kaliumsulfat.

Flussspat. Das Leitvermögen wurde zwischen denjenigen des Kobaltborats und dem des Kaliumsulfats gefunden.

Natriumchlorid leitete bei höheren Temperaturen.

G. Foussereau bestimmte („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 5, S. 317) das Leitvermögen der von ihm untersuchten geschmolzenen Salze (siehe folgendes Kapitel) auch in festem Zustande. Das Resultat dieser Untersuchungen ist in folgenden Tabellen wiedergegeben. Die spezifischen Widerstände sind in Ohm pro Kubikcentimeter angegeben.

Kaliumchlorat.

352	$0{,}0798 \cdot 10^6$
346	0,124
328	0,520
306	3,18
288	17,4
267	96,4
255	266,0
239	1060
218	6640
195	$0{,}0486 \cdot 10^{12}$
185	0,114
166	0,621
145	3,74

$$\log W = 18{,}366 - 0{,}040735 \cdot t + 0{,}0000068645 \cdot t^2.$$

Natriumnitrat.

289	$0{,}0646 \cdot 10^6$
275	0,245
264	0,644
250	1,53
238	4,53
218	17,8
197	68,8
186	112,0
169	432
144	2690
132	6040
127	9330
119	$0{,}0174 \cdot 10^{12}$
109	0,0301
92	0,107
84	0,182
71	0,391
52	1,51

$$\log W = 13{,}713 - 0{,}02948 \cdot t - 0{,}000001729 \cdot t^2.$$

Kaliumnitrat.

320	$0{,}00710 \cdot 10^6$
312	0,0131
301	0,0274
290	0,0604
274	0,153
259	0,413
243	1,02
231	1,05
218	3,84
205	7,50
194	12,6
180	24,8
164	53,0
152	87,9
142	130,0
130	210
118	920
113	2590
110	5370
106	$0{,}0110 \cdot 10^{12}$
100	0,0176
85	0,0516
72	0,137
62	0,279
52	0,613
38	1,79
30	3,21

Oberhalb 130°: $\log W = 9{,}793 - 0{,}006348 \cdot t - 0{,}00003818 \cdot t^2$.
Unterhalb 106°: $\log W = 13{,}525 - 0{,}03382 \cdot t + 0{,}00000896 \cdot t^2$.

Mischung von 1 Äquivalent Kaliumnitrat und 1 Äquivalent Natriumnitrat.

212	2920
202	6050
159	9920
177	$0{,}0322 \cdot 10^6$
151	0,214
137	0,637
113	4,02
89	29,1
74	96,1
63	238
46	1050
37	2410

$\log W = 10{,}793 - 0{,}04001 \cdot t + 0{,}00002625 \cdot t^2$.

Ammoniumnitrat.

130	2840
122	6050
113	$0{,}0148 \cdot 10^6$
103	0,0357
88	0,137
79	0,344
70	0,866
61	1,87
44	9,23

Mischung von 2 Äquivalenten Ammoniumnitrat, 1 Äquivalent, 1 Äquivalent Natriumnitrat.

125	1530
117	3300
108	8280
92	$0{,}0593 \cdot 10^6$
80	0,272
71	1,04

$$\log W = 11{,}863 - 0{,}09933 \cdot t + 0{,}0002392 \cdot t^2.$$

Zinkchlorid.

240	139
216	462
193	2230
171	$0{,}0107 \cdot 10^6$
149	0,146
114	2,38
105	6,68
91	34,3
78	173
59	2370

$$\log W = 13{,}268 - 0{,}07304 \cdot t + 0{,}0001112 \cdot t^2.$$

5. Das Leitvermögen der geschmolzenen Salze.

„Über zusammengesetzte Isolatoren, welche durch Schmelzung leitend werden", hat Faraday („Philosoph. Transact." 1833, S. 507; „Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 31; „Ostwalds Klassiker", Nr. 86) die ersten umfassenden Untersuchungen mitgeteilt, nachdem vorher 1801 bereits H. Davy („Journ. of the royal Institution" 1801, S. 53) gefunden hatte, dass trockener Salpeter, trockenes Ätzkali und Ätznatron nicht leiten, aber sich nach dem Schmelzen in Leiter ver-

wandeln. Faraday beschäftigte sich zuerst mit dem Eise und fand es als Nichtleiter. Chlorblei, Chlorsilber und Kaliumchlorat leiteten in festem Zustande fast gar nicht, hingegen ausgezeichnet in geschmolzenem. Diese Substanzen schmolz Faraday über einer Weingeistflamme auf einem Scherben einer Florentiner Flasche und tauchte in die Schmelze zwei mit den Polen einer Batterie verbundene Platindrähte ein. Andere Substanzen, welche nicht auf Glas geschmolzen werden konnten, wurden vor dem Lötrohre auf Platin verflüssigt, das mit dem einen Pol der Batterie verbunden war, während ein mit dem anderen Pol der Batterie verbundener Draht in die Schmelze eingetaucht wurde. Auf diese Weise zeigten sich Chlornatrium, Natriumsulfat, Bleioxyd, ein Gemenge von Kalium- und Natriumkarbonat im Schmelzflusse als ausgezeichnete Leiter, während dieselben in erstarrtem Zustande fast völlige Isolatoren waren. Auch brachte Faraday die Substanzen in kleine, V-förmig gebogene Röhrchen aus grünem Glase, schmolz sie ein und steckte an den Schenkeln des Rohres die Elektroden ein. So fand er das Leitvermögen (und die Elektrolyse) von geschmolzenem Jodblei, Jodkalium, Chlorjod und Chlorsilber, ferner Kaliumnitrat, Kaliumchlorat und andere. Für Substanzen, welche zur Schmelzung eine sehr hohe Temperatur erfordern, traf Faraday folgende Einrichtung. Mit dem einen Pol der Batterie wurde ein Platindraht verbunden und sein Ende zu einem kleinen Ringe umgebogen, wie es Berzelius für Lötrohrversuche beschreibt. Dann wurde die zu schmelzende Substanz mittels des Lötrohres oder mittels des Knallgasgebläses auf diesem Ring zu einer Perle geschmolzen, und wenn der in dem Ringe enthaltene Tropfen durch und durch heiss und flüssig war, ein mit dem anderen Pole der Batterie verbundener Platindraht in denselben eingetaucht. Faraday stellt folgende Liste der von ihm untersuchten Substanzen auf, die in der Kälte fast völlige Isolatoren sind, im Schmelzflusse aber (unter Zersetzung) leiten.

Oxyde: Kali, Bleioxyd, Antimonglas, Antimonoxydul, Wismutoxyd.

Chloride der folgenden Metalle: Kalium, Natrium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Zink, Blei, Silber; Kupferchlorür, Zinnchlorür, Antimonchlorür.

Jodide der folgenden Metalle: Kalium, Zink, Blei, Quecksilber; Zinnjodür.

Andere Salze: Fluorkalium, Cyankalium, Rhodankalium, Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Bariumnitrat, Strontiumnitrat, Bleinitrat, Kupfernitrat, Silbernitrat, Natriumsulfat, Bleisulfat, Mercuro-

sulfat, Kaliumphosphat, Natriumphosphat, Bleiphosphat, Kupferphosphat, glasige Phosphorsäure oder saurer phosphorsaurer Kalk, Natriumkarbonat, Kaliumkarbonat, einzeln und gemischt, Borax, Bleiborat, Stanniborat, Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Bleichromat, Kaliumacetat. Grünes Bouteillenglas erlangte ebenfalls nur ein geringes Leitvermögen, Flintglas hingegen leitete und wurde elektrolysiert, Glasur, aus Borsäure, Bleioxyd und Kali bestehend, leiteten.

Sulfide: Schwefelantimon, Schwefelkalium, (gewöhnliches und durch Wasserstoff aus Kaliumsulfat reduziertes) Kaliumsilikat, Kaliumpermanganat.

Folgende Körper erlangten beim Schmelzen **kein Leitvermögen:**

Schwefel, Phosphor, Jodschwefel, Zinnjodid, Operment, Realgar, Eisessig, Gemenge von Margarine und Ölsäure, künstlicher Kampfer, Koffein, Zucker, Fettwachs, Stearin von Kakaoöl, Wallrat, Kampfer, Naphthalin, Harz, Sandarakharz, Schellack.

Nichtleiter, obwohl schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, waren: Zinnchlorid, Arsenchlorür, Arsenchlorürhydrat. Borsäure leitet in geschmolzenem Zustande nach Faraday auch in der Hitze des Knallgasgebläses nicht.

Seine diesbezüglichen Untersuchungen schliesst Faraday mit dem bedeutungsvollen Satze:

„Die Allgemeinheit der Erscheinung, dass die Körper Leitvermögen zeigen, sobald sie aus dem starren in den geschmolzenen Zustand übergehen, stellt eine neue und ausserordentliche Eigenschaft der Materie dar, deren Dasein man, soviel ich weiss, bisher nicht vermutet hat. Sie scheint innig verknüpft zu sein mit einigen Eigenschaften und Beziehungen der Körperteilchen .... Sobald Leitung stattfindet, tritt auch Zersetzung ein, und wenn die Zersetzung aufhört, endigt auch die Leitung. Wichtig ist daher die Frage: Ob die Leitung nicht etwa bloss eine Folge der Zersetzbarkeit sei, sondern der wirklichen Zersetzung und hieran reiht sich die nähere Frage, ob die Erstarrung bloss dadurch die Leitung vernichtet, dass sie die Teilchen unter dem Einflusse der Aggregation an ihrem Ort fesselt, und so die Trennung derselben in der für die Zersetzung erforderlichen Weise verhindert."

Im Anschlusse an die Versuche Faradays seien die rein qualitativen, aber sehr systematischen Beobachtungen W. Hampes („Chemiker-Zeitung", Bd. 11, Nr. 54 ff. [1887], und Bd. 12, Nr. 1 ff. [1888]) angeführt, welche dieser in Rücksicht auf das periodische System der chemischen Elemente mit verschiedenen Haloïdsalzen ausführte. Die untersuchten Substanzen waren chemisch rein und wasser-

frei. Meist wurden sie in geschmolzenem Zustand geprüft, zuweilen aber daneben als Lösungen in wasserfreiem Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff angewendet. Die geschmolzenen Haloïdsalze von *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* charakterisieren sich als gute Leiter. Ebenso Kupferchlorid, dessen alkoholische Lösung ebenfalls leitet. Die Lösung von Goldchlorid in Schwefelkohlenstoff leitet nicht, dagegen wird die ätherische Lösung durch Zersetzung des Chlorides unter Abscheidung von Salzsäure leitend, Berylliumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Calciumbromid, Strontiumchlorid, Bariumchlorid leiten in geschmolzenem Zustande. Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkjodid leiten in geschmolzenem Zustande und ebenso in alkoholischer und ätherischer Lösung. Geschmolzen und ebenso in alkoholischer Lösung leiten auch die Haloïde des Kadmiums. Quecksilberchlorid ist in geschmolzenem Zustande ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität. Quecksilberbromid und -Jodid leiten jedoch, ohne dass eine sichtbare Elektrolyse dabei zu Tage träte. Quecksilberchlorid, in Äther gelöst, isoliert. Quecksilberchlorür, in zugeschmolzene Glasröhren eingeschmolzen, leitet in halbgeschmolzenem Zustande. Berylliumchlorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid leiten nicht. Yttriumchlorid leitet nicht. Aber geschmolzenes Lanthantrichlorid und Galliumchlorür leiten, hingegen leitet Galliumtrichlorid schlecht. Indiumchlorid und Galliumchlorür leiten schwach. Die Tetrachloride der Elemente Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium und ebenso Titantetrabromid leiten nicht, hingegen leitet geschmolzenes Perchloräthan. Thoriumtetrachlorid leitet in geschmolzenem Zustande wohl, aber sehr schlecht. Zinntetrachlorid leitet nicht, wohl leitet aber geschmolzenes Zinnchlorür gut, Bleichlorid, -Bromid und -Jodid leiten sowohl in pulverförmigem Zustande, wie in geschmolzenem. Vanadintetrachlorid isoliert. Vanadintrichlorid leitet in Wasser gelöst und schwach in Alkohol. Vanadinoxytrichlorid isoliert. Geschmolzenes Niobiumpentachlorid isoliert. Didymtrichlorid leitet in geschmolzenem Zustande sehr gut. Tantalpentachlorid leitet. Phosphortrichlorid, -Pentachlorid, -Oxytrichlorid, -Tribromid, -Pentabromid, -Trijodid, Bijodid, ferner Arsentrichlorid isolieren. Geschmolzenes Antimontrichlorid leitet schwach, Antimonpentachlorid und -Jodid isolieren. Antimontribromid und Antimontrijodid leiten schwach. Wismuttrichlorid und Wismutbichlorid, Wismuttribromid und Wismutbibromid leiten in geschmolzenem Zustande gut. Chromchlorür leitet. Molybdänpentachlorid isoliert. Molybdänbichlorid leitet in Äther nicht, wohl aber in Alkohol. Molybdändioxydichlorid leitet in Äther nicht. In Alkohol ist die Lösung sauer und gibt am negativen Pol blaues Oxyd.

Molybdänoxytetrachlorid leitet nicht. Dimolybdäntrioxyhexachlorid leitet in ätherischer Lösung, wobei es aber sehr stark zersetzt wird. Wolframhexachlorid, -Pentachlorid, -Tetrachlorid, -Oxytetrachlorid leiten nicht. Urantetrachlorid und -Dioxydichlorid leiten in geschmolzenem Zustande. Schwefelchlorür und Schwefeldichlorid leiten nicht. Selenchlorür leitet ein wenig, Selentetrachlorid, in Äther gelöst, leitet gar nicht. Tellurdichlorid, Tellurtetrachlorid, Tellurdijodid leiten. Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff leiten nicht. Manganchlorür und Eisenchlorür leiten. Eisenchlorid leitet nicht. Geschmolzenes Kobaltdichlorid und geschmolzenes Nickeldichlorid leiten gut.

Matteucci („Ann. de chim.", III. Sér., T. XV, 1845) scheint der erste gewesen zu sein, der versuchte, das Leitvermögen geschmolzener Salze quantitativ zu bestimmen. Er verzweigte den Strom einer Batterie von sechs Faraday-Elementen zwischen einem Voltameter *a* und einer Salzportion, deren Dimensionen möglichst mit denen der verdünnten Schwefelsäure im Voltameter übereinstimmten; der wieder vereinigte Strom floss durch ein zweites Voltameter *A* zur Kette zurück. Wenn sich in *A* 15 ccm Knallgas entwickelt hatten, wurde die Quantität Gas in *a* gemessen. Gegen diese Methode ist jedoch unter anderem einzuwenden, dass sie nur dann richtig wäre, wenn die Polarisation im Voltameter *a* gleich der im Salze auftretenden wäre, und wenn ferner nicht im Salze selbst, resp. bei dessen Berührung mit den Elektroden elektromotorische Kräfte auftreten würden, und wenn man endlich die metallischen Widerstände der beiden Stromzweige gegen den Widerstand der Elektrolyse vernachlässigen könnte.

Die erste ausführlichere Untersuchung über das Leitvermögen geschmolzener Salze verdankt man F. Braun („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 154, S. 161 [1875]). Er verwendet ebenfalls noch Gleichstrom für diese Messungen, bemüht sich aber, die Polarisation zu eliminieren oder messend zu berücksichtigen. Der Strom einer Säule wird durch eine Tangentenbussole und einen zickzackförmigen Draht geleitet und von verschiedenen Stellen desselben mittels Quecksilbernäpfchens ein Teil des Stromes durch einen Rheostaten, ein Spiegelgalvanometer und das zu untersuchende Salz geleitet. Durch eingeschaltete Stromwender konnte der Strom in den einzelnen Teilen der Leitung umgekehrt werden. Mittels eines anderen Stromwenders wurde das Salz nach dem Durchleiten des Stromes ausgeschaltet und unter Einfügung einer Kapillarröhre, die mit Zinksulfatlösung gefüllt war (und als Ballastwiderstand diente), mit einem zweiten Spiegelgalvano-

meter verbunden, dessen Ausschlag die elektromotorische Kraft der Polarisation in geschmolzenem Salz angab. Der Widerstand des so vorgerichteten Polarisationsgalvanometers betrug 6000 bis 160000 Siemenseinheiten. Das Galvanometer wurde durch bekannte elektromotorische Kräfte geeicht, es war ferner auf kurze Schwingungsdauer (0,7 Sekunden) eingerichtet.

Nach Ausschaltung des geschmolzenen Salzes wurde dann an dem strommessenden Galvanometer der gleiche Ausschlag durch Substitution eines Widerstandes hervorgebracht.

Bezeichnet:

R den direkt substituierten metallischen Widerstand,
w_3 den Widerstand des anderen Teiles des Zweigstromes,
w_2 den Widerstand desjenigen Teiles des Zweigstromrheostaten, von dem der Nebenstrom abgezweigt ist,
J die Stromintensität im Hauptstrom,
e die Grösse der Polarisation,

so wurde der Widerstand des geschmolzenen Salzes nach der Formel berechnet:

$$w = R - \frac{e\,(w_2 + w_3 + R)}{w_2 J}.$$

Für schwer schmelzbare Salze wurde ein Platintiegel benutzt, in welchem diese vor der Gebläselampe eingeschmolzen wurden. Als eine Elektrode diente der Tiegel, als andere ein zu einem Zylinder von 4 mm Durchmesser gebogenes, dünnes Platinblech, welches mit seinem oberen Teil an einen Glasstab angeschmolzen war. Die Einstellung geschah hinreichend genau nach dem Augenmass in die Mitte des Tiegels, so dass die Elektrode stets bis zu derselben Tiefe in das Salz eintauchte. Dies wurde noch besonders dadurch erreicht, dass in die Elektrode mittels einer Nadel ein feines Loch gestochen wurde, das man in die Höhe des Tiegelrandes einstellte. In den Platintiegel kamen stets 5 ccm des geschmolzenen Salzes. Braun gibt an, dass das Platin während der Schmelzen rasch aufgelöst wurde. Zur Auswertung der Tiegelkapazität wurde Tiegel und Elektrode elektrolytisch mit Zink bekleidet und hierauf der Tiegel mit einer Zinksulfatlösung von bekannter Konzentration genau so gefüllt, wie mit dem geschmolzenen Salz, und eine Bestimmung des Leitvermögens hierin vorgenommen. Für leichter schmelzbare Salze wurde ein flacher Porzellantiegel angewendet. Als Elektroden dienten Drähte. Die Kapazität wurde ebenfalls wie oben mit Zinksulfatlösung ausgemittelt. Sehr leicht schmelzbare Salze wurden in einem Porzellanschiffchen für Elementaranalyse, das in einer Blechrinne über einer

langgestreckten Spirituslampe erhitzt wurde, geschmolzen. Als Elektroden dienten Platinösen, welche den Querschnitt des Schiffchens nahezu ausfüllten. Aus der Verschiebung derselben, der entsprechenden Widerstandsänderung und dem mittleren Querschnitt berechnet sich der spezifische Widerstand. Ferner kamen noch in Verwendung weite Glasröhren, welche in der Mitte zu einer Kapillarröhre ausgezogen und an den beiden Enden rechtwinklig umgebogen waren. Die Röhren wurden auf einer Blechrinne über einer langgestreckten Spirituslampe erhitzt. Gleichzeitig wurden von oben mit einem Bunsenbrenner die weiteren Schenkel erwärmt, in welchen sich die Elektroden befanden. Wie schon Braun hervorhebt, liefert die letztere Versuchsanordnung wegen der grösseren Widerstände zuverlässigere Resultate als erstere.

Die physikalischen Prinzipien der Messung anlangend, kommt folgendes in Betracht. Es wurden benutzt:

1. Kombinationen, welche ohne Polarisation sind.

2. Bei anderen Kombinationen wurde die Polarisation bestimmt und hierfür eine Korrektion angebracht (siehe oben).

3. Bei den Schmelzversuchen im Schiffchen wurde die Methode von Horsford zur Bestimmung des Widerstandes verwendet. Dieselbe besteht darin, dass der mittlere Querschnitt ausgewertet wird und die Widerstände bei verschiedenen Verschiebungen der Elektroden bestimmt werden, indem man auf gleiche Stromintensitäten einstellt.

4. Wurde auch die Stromintensität bestimmt, wenn bloss das Salz sich im Stromkreise befand, und dann die Stromintensität, wenn gleichzeitig noch ein metallischer Widerstand hinzugefügt wurde, und bei Berechnung die Annahme gemacht, dass die Polarisation dieselbe geblieben sei. Letztere Methode erwies sich als die am wenigsten brauchbare.

Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über Elektrolyse geschmolzener Salze muss die Verwendung eines polarisierenden Gleichstroms zur Bestimmung des Widerstandes von geschmolzenen Salzen als ungünstig erscheinen, da, wie in dieser Schrift wiederholt auseinandergesetzt ist, die elektromotorische Kraft der Polarisation mit Stromdichte, Temperatur und der Form des Apparates, auch der Elektrolysierungszeit so sehr wechselt (siehe hierüber Teil III dieser Monographie), dass nicht mit Sicherheit die abgelesenen Werte der Polarisation als richtige Korrektur der Widerstände gelten dürfen. Immerhin zeichnen sich die Bestimmungen von Braun durch die Sorgfalt ihrer Ausführung aus.

Es wurden folgende Werte erhalten:

In den folgenden Tabellen bedeutet λ das Leitvermögen, bezogen auf Quecksilber $= 10^8$ und w der Widerstand.

Kaliumnitrat. Der Widerstand, bezogen auf $Hg = 1$, wurde gefunden zu (Methode 3):

12140; 12160; 12600; 14300; Mittel 12800.

Hieraus folgt: $\lambda = 7810$.

Nach Methode 4 wurde gefunden:

Hoch über dem Schmelzpunkt	424,3	Siemenseinheiten,
an den Elektroden erstarrt .	556	„
eben geschmolzen	398	„
desgl.	324	„
Mittel	425	Siemenseinheiten.

$\lambda = 6500$.

Als Gesamtmittel ergibt sich:

$\lambda = 7155$.

Natriumnitrat. Nach Methode 3. Widerstand ($Hg = 1$) 8240.

$\lambda = 12150$.

Nach Methode 4:

Über dem Schmelzpunkt . . .	418	Siemenseinheiten,
desgl. . . .	508	„
„ . . .	645	„
„ . . .	461	„
abkühlend	409	„
dicht über dem Schmelzpunkt .	473	„
Mittel	471,8	Siemenseinheiten.

$\lambda = 10800$.

λ-Mittel $= 11475$.

Silbernitrat. Als Elektroden dienten Silberdrähte von 1,5 mm Dicke. Die Polarisation betrug nur 0,05 Daniell und konnte vernachlässigt werden. Hingegen ergab sich bei längerer Bestimmung im Porzellanschiffchen der Übelstand, dass sich sehr rasch längere Silbernadeln absetzten, welche die ganze Masse durchzogen oder den Boden des Schiffchens bedeckten. Die Bestimmungen mussten daher sehr rasch ausgeführt werden. Die Temperatur war sehr nahe dem Erstarrungspunkt gehalten.

Als Mittel aus 15 Bestimmungen ergab sich λ 8738, als Mittel aus weiteren fünf Bestimmungen $\lambda = 9620$. Hieraus ergibt sich als Mittel unter Berücksichtigung des Gewichtes $\lambda = 8688{,}5$.

Für das eben erstarrte Salz ergab sich:

$\lambda = 4120$.

Kaliumkarbonat. Methode 4 war nicht anwendbar, da sich hierbei, je nach dem eingeschalteten Widerstande die Polarisation erheblich änderte. Es wurde Methode 2 angewendet.

Eine Serie von Messungsreihen ergab folgende Resultate:

Reihe I,	Widerstand	2,635 Siemenseinheiten,
„ II,	„	2,500 „
„ III,	„	2,293 „
„ V,	„	2,790 „
„ IV,	„	2,625 „

Das Gesamtmittel aus im ganzen 17 Bestimmungen ergibt 2,501 Siemenseinheiten oder:

$$\lambda = 2150.$$

Natriumkarbonat. Die Zahlen stimmen sehr schlecht miteinander überein, die Leitfähigkeit liegt zwischen derjenigen des Strontiumchlorids und des Kaliumkarbonats.

Natriumsulfat. 14,5 g wurden im Platintiegel eingeschmolzen. Die reduzierten Widerstände waren:

Reihe I,	Widerstand	1,396 Siemenseinheiten,
„ II,	„	1,531 „
„ III,	„	1,466 „

Mittel aus 17 Bestimmungen: 1,456 Siemenseinheiten.

Hieraus ergibt sich: $\lambda = 3680.$

Natriumchlorid. Etwa 12 g wurden im Platintiegel eingeschmolzen. Die reduzierten Widerstände sind:

Reihe I,	Widerstand	0,83 Siemenseinheiten,
„ II,	„	0,48 „
„ III,	„	0,50 „
	Mittel aus 48 Messungen	0,62 Siemenseinheiten.

Hieraus ergibt sich: $\lambda = 8660.$

Kaliumchlorid. Die Widerstände erwiesen sich als so klein und stimmten so wenig miteinander überein, dass F. Braun das Zahlenmaterial nicht mitteilt. Das Leitvermögen ist erheblich grösser als das des Natriumchlorids.

Kaliumjodid. Das Salz schmilzt nicht vor der Weingeistlampe und musste auf der Gebläseflamme eingeschmolzen werden. Infolge der direkten Einwirkung der Flammengase sind die erhaltenen Werte sehr schwankend. Im Mittel aus acht Einzelbestimmungen erhielt F. Braun $\lambda = 11500$, doch dürfte diese Zahl seiner Ansicht nach zu hoch sein. Das Leitvermögen dürfte ungefähr demjenigen von Kaliumchlorid gleich sein.

Strontiumchlorid. Das Salz griff die Elektroden sehr stark an und verunreinigte sich schnell, wobei sich starre Massen absetzten.

Es ergaben sich folgende Werte:

Nach Methode	2,	Mittel aus	7	Beobachtungen	1,40	Siemenseinheiten,
„ „	4,	„ „	7	„	1,71	„
„ „	4,	„ „	4	„	3,15	„
„ „	4,	„ „	4	„	2,10	„

Gesamtmittel aus 18 Messungen 2,37 Siemenseinheiten.

Hieraus ergibt sich: $\lambda = 2260$.

Bleichlorid. Das Salz wurde im flachen Porzellantiegel geschmolzen und zwischen Platindrähten als Elektroden untersucht.

Es ergaben sich folgende Werte:

Nach Methode	2,	Mittel aus	4	Beobachtungen	1,62	Siemenseinheiten,
„ „	2,	„ „	2	„	2,00	„
„ „	4,	„ „	2	„	2,50	„
„ „	4,	„ „	1	„	1,52	„

Mittelwert aus 9 Beobachtungen 1,89 Siemenseinheiten.

Hieraus ergibt sich das sehr grosse Leitvermögen:

$$\lambda = 32\,000.$$

Im Mittel aus 6 weiteren Bestimmungen im Porzellanschiffchen ergab sich: $\lambda = 15250$.

Hieraus ergibt sich im Mittel aus allen 15 Bestimmungen:

$$\lambda = 25300.$$

Das Salz leitet noch sehr gut unterhalb des Schmelzpunktes.

Zinkchlorid. Das Salz wurde zwischen Zinkelektroden im Kapillarrohr eingeschmolzen. Die entstehende kleine Polarisation konnte vernachlässigt werden. Das Salz bietet ein prägnantes Beispiel für die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur. Die Widerstände des Salzes wurden sehr bedeutend gefunden. Es ergaben sich die folgenden:

Eben geschmolzen	Gerade anfangend zu erstarren	
33640,	367000	Siemenseinheiten,
44172,	406300	„
40680,	419400	„
37770,	367000	„
40680,	—	„
Mittel 39388,	389925	Siemenseinheiten.

Hieraus ergibt sich:

$$\lambda = 85.9 \qquad 8{,}68.$$

Der Widerstand ändert sich also durch diese kleine Temperaturänderung fast genau um das Zehnfache. Andere Bestimmungen,

welche bei Temperaturen wenig über dem Schmelzpunkt gemacht wurden, zeigen gleichfalls einen sehr erheblichen Einfluss der Temperatur.

F. Braun zieht aus seinen Messungen den Schluss, dass eine Relation zwischen dem Schmelzpunkt und dem Leitungsvermögen der Salze nicht existiert. Er verglich ferner seine erhaltenen Zahlen für das Leitvermögen noch mit einer Reihe anderer physikalischer Eigenschaften der geschmolzenen Salze, so mit dem spezifischen Gewicht beim Schmelzpunkte, ferner mit der Kapillarkonstante, d. h. dem in Millimetern gemessenen Zug in der Richtung der Tangente, welcher ausgeübt wird von der Oberfläche auf eine Molekularreihe von 1 mm Länge, und endlich mit der sogen. spezifischen Kohäsion, d. i. der doppelte Wert der Kapillarkonstante, dividiert durch das spezifische Gewicht. Die Zahlenwerte für diese Konstante wurden der Arbeit von Quincke („Pogg. Ann.", Bd. 138, S. 141 [1869]) entnommen. Auch das Molekulargewicht und das Molekularvolumen bei der Schmelztemperatur wurden berücksichtigt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Zwischen allen in Betracht gezogenen physikalischen Eigenschaften zeigt sich keine durchgängige Beziehung. Aus dem bedeutenden Unterschiede in dem Leitvermögen zwischen Zinkchlorid und Bleichlorid, trotzdem diese Salze beide

Nr.	Substanz	Chem. Formel	Leitvermögen spezifisches $Hg = 10^8$	Leitvermögen molekulares	σ_t	α	a^2	Molekulargewicht	Mol.-Vol. b. Schmelzpunkt
1	Bleichlorid . .	$PbCl_2$	25 300	91 880	5,802 [1]	—	—	278	47,9 [1]
2	Natriumnitrat .	$NaNO_3$	11 475	52 580	1,878	8,03	8,55	85	45,3
3	Silbernitrat . .	$AgNO_3$	8 688	28 090	4,355 [1]	—	—	170	33,8 [1]
	eben erstarrend	—	4 120	—	—	—	—	—	—
4	Kaliumjodid . .	KJ	11 500 [2]	59 760	2,497	6,04	4,84	166	66,5
5	Kaliumchlorid .	KCl	—	—	1,612	7,06	8,76	74,5	46,2
6	Natriumchlorid .	$NaCl$	8 660	28 020	1,612	6,78	8,41	58,5	36,3
7	Kaliumnitrat . .	$KNCl$	6 500	25 340	1,702	7,11	8,35	101	59,3
8	Natriumsulfat .	Na_2SO_4	3 680	14 090	2,104	18,55	17,64	119	56,6
9	Strontiumchlorid	$SrCl_2$	2 260	8 708	2,770	11,33	8,18	158,5	57,2
10	Natriumkarbonat	Na_2CO_3	—	—	2,041	18,55	17,88	106	51,9
11	Kaliumkarbonat	K_2CO_3	2 150	8 817	2,000	16,33	16,33	138	69,0
12	Zinkchlorid . .	$ZnCl_2$	—	—	—	—	—	136,2	—
	eben geschmolzen	—	85,9	—	—	—	—	—	—
	eben erstarrend .	—	8,68	—	—	—	—	—	—

1) bedeutet gemessen bei 0°.

2) bedeutet zu hohe Zahl.

σ_t bedeutet das spezifische Gewicht des Salzes beim Schmelzpunkt.

α bedeutet die Kapillarkonstante (Definition siehe im Text).

a^2 bedeutet die sogen. spezifische Kohäsion. $a^2 = \frac{2\alpha}{\sigma}$.

beim Schmelzpunkt eine beträchtliche Zähigkeit aufweisen, schliesst F. Braun, dass für geschmolzene Salze der Einfluss der Zähigkeit nicht mehr so erheblich zu sein scheint, als man bei Salzlösungen aus theoretischen Vorstellungen und gewissen experimentellen Untersuchungen anzunehmen Grund hat. (Siehe hierüber Wiedemann, „Pogg. Ann.", Bd. 99, S. 228 [1856]; Quincke, ebenda, Bd. 144, S. 1 u. 161 [1871]). Im Vergleich des Leitungsvermögens der geschmolzenen Salze mit demjenigen wässeriger Lösungen findet F. Braun keinen ausgesprochenen Parallelismus. Allerdings leiten in einzelnen Fällen die Lösungen des besser leitenden Salzes gleichfalls besser, doch ist speziell die abnorme Stellung des Zinkchlorids hierin störend. F. Braun stellt ferner noch einen ungemein interessanten Vergleich des Leitvermögens der geschmolzenen Salze mit demjenigen wässeriger Lösungen in dem Sinne an, dass er sich das geschmolzene Salz in seinem gleichen Volumen Wasser gelöst denkt und das bekannte Leitvermögen der letzteren Lösung mit demjenigen des geschmolzenen Salzes (beim Schmelzpunkt) vergleicht. So verglichen, leitet die Lösung von Zinkchlorid ungefähr 100mal besser, als das geschmolzene Salz. In der Reihenfolge verglichen, leiten die Lösungen der (geschmolzen) besser leitenden Salze ebenfalls besser. Dies ist der Fall bei Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Strontiumchlorid, wobei letzteres am schlechtesten leitet und die Lösungen die gleiche Reihenfolge zeigen. Nicht so vollkommen ist der Parallelismus zwischen Jodkalium und Chlornatrium, welche geschmolzen nahezu gleich gut leiten.

F. Braun versucht sich auch Rechenschaft über das molekulare Leitvermögen zu geben, welches er in folgender Weise definiert:

Bedeutet r den Radius des Molekularvolumens und denkt man sich n Moleküle nebeneinander in eine Ebene gelegt, so hat der so entstehende Zylinder eine Grundfläche $= n \cdot (2r)^2$. Die Leitungsfähigkeit dieses Zylinders ist $= \lambda \cdot n \cdot \frac{(2r)^2}{2r}$.

Kennt man anderseits die Leitungsfähigkeit eines Moleküls μ, so lässt sich der oben gegebene Ausdruck auch auffassen als $n \cdot \mu$. Durch Gleichsetzung folgt dann:

$$\mu = 2r \cdot \lambda = C \cdot \lambda \sqrt[3]{v},$$

wenn v das Molekularvolumen bedeutet. Diese Betrachtung ist, wie F. Braun bemerkt, unabhäng von der Form, welche man dem Molekularvolumen beilegt, wenn nur dieselbe bei allen Flüssigkeiten als

ähnlich (Kugel, Würfel u. s. w.) vorausgesetzt wird. Ganz allgemein bedeuten dann r und v homologe Linien und Volumina.

Die vierte Spalte in der Tabelle (siehe S. 192) enthält die so berechneten molekularen Leitfähigkeiten.

Zum Schluss seiner Untersuchung kommt F. Braun zu folgenden, für die Geschichte der Ionentheorie in höchstem Masse bemerkenswerten Sätzen. Ein Zusammenhang der galvanischen Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze mit sonstigen physikalischen Eigenschaften (Kohäsion, Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht, Zähigkeit, Leitungsfähigkeit des Metalles) mit chemischen Eigenschaften (Molekulargewicht, Molekularvolumen, Valenz der Metalle des Salzes, Zersetzungswärme) ist nach den Versuchen nicht erkennbar, mag man die Leitungsfähigkeit auf das Molekül oder auf gleiche Volumina beziehen. Nicht einmal lässt sich durchgehend sagen, dass die besser leitenden, geschmolzenen Salze auch besser leitende Lösungen geben, gleichviel, ob man sich in denselben Volumina der Lösung gleiche Volumina oder gleiche Gewichte Salz aufgelöst denkt. Will man nach der gebräuchlichen Vorstellungsweise (1875) annehmen, durch die Anziehung des Lösungsmittels sei dasselbe geleistet, was beim Schmelzen eines Körpers durch die Wärme geschieht, so kann dann an eine Verteilung des Stromes unter Lösungsmittel und Salz nach dem Verhältnis der Leitfähigkeiten nicht mehr gedacht werden. Man wird so gezwungen, anzunehmen, entweder dass durch die Gegenwart des Lösungsmittels die Bewegungshindernisse, welche den von Molekül zu Molekül wandernden Ionen entgegenstehen, in einer vorerst gar nicht übersehbaren Weise geändert werden, oder aber dass sich in der Lösung neue kompliziertere Moleküle bilden, **welche mit ganz anderen Eigenschaften begabt sind und denen die Rolle des Elektrizitätsüberträgers zufällt.**

Das Leitvermögen von Silberchlorid-Bromid und -Jodid wurde von W. Kohlrausch („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 17, S. 642 [1882]) besonders in Rücksicht auf die Frage bestimmt, in welcher Beziehung dasselbe zu der Änderung der Zähigkeit mit der Temperatur stehe Die Beziehung des Leitvermögens zur Zähigkeit wurde aus dem Verlauf dieser Grösse an Schwefelsäure von G. Wiedemann, Beetz, F. Kohlrausch und Grotrian wiederholt bemerkt und hervorgehoben. Die vorliegende Untersuchung ist historisch auch dadurch bemerkenswert, dass hier zum erstenmal das Leitvermögen geschmolzener Salze mittels der Wechselstrommethode bestimmt wurde.

Die drei Haloïde des Silbers waren sehr sorgfältig unter Abschluss von organischer Substanz und von Licht dargestellt. Die

zur Untersuchung bestimmten Mengen wurden in einem _/-förmigen Glasrohr eingeschmolzen, so dass sie den horizontalen Teil des Rohres etwa zur Hälfte füllten. An den Enden wurden breite Elektroden aus Silberblech eingeführt, an welche die Haloïde so fest anschmolzen, dass sie, erkaltet, sich davon nicht mehr ablösen liessen. Das Glasrohr wurde dann in ein vorgewärmtes, grosses Sandbad eingesetzt, welches bis zu 700° bis 800° dauernd erwärmt werden konnte. Kohlrausch bemerkt hier auch die Erscheinung, dass die Silberhaloïde beim Erkalten die Glasröhren leicht zersprengen. Die Temperaturen des Sandbades wurden durch ein Thermoelement aus Eisen und Platin gemessen. Da das Leitvermögen der Silberhaloïde mit der Temperatur sehr grossen Änderungen unterworfen ist, mussten Widerstände von 5 bis 100000 Stromeinheiten rasch und leicht bis auf 1 Prozent genau bestimmt werden können. Ein wesentlicher Einfluss von Sprüngen und Rissen in den Substanzen auf das Leitvermögen konnte nicht bemerkt werden, auch wurde festgestellt, dass das Leitvermögen des Glases für die erhaltenen Resultate nicht von Belang ist. Nachdem der Versuch beendigt war, wurde nach dem Erkalten des Haloïds aus Länge, Gewicht und spezifischem Gewicht des losgelösten, meist stabförmigen Haloïds und den beobachteten Temperaturen berechnet. War das Silberhaloïd längere Zeit im Glasrohr geschmolzen, so war, wahrscheinlich infolge Bildung von Silbersilikat (Kohlrausch), das Glasrohr dunkelbraun gefärbt. In folgender Tabelle sind die Resultate

Jodsilber.

Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$
86	1000000	152	20
107	500000	153,6	15
114	200000	156	10
124	100000	160	8,75
131	50000	200	8,1
134	20000	250	6,8
138	10000	300	6,25
138,7	5000	350	5,8
139,4	2000	400	5,4
140,6	1000	450	5,12
143	500	500	5,0
145,2	200	* 550	4,9
145,9	150	600	4,7
147,1	50	650	4,5
149,1	50	700	4,2
150,7	30		

Bromsilber.

Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$
20	3000000	392	50
113	1100000	400	30
145	270000	405	20
176	57000	411	15
206	20000	*420	10
227	8800	430	6,0
265	2700	440	4,9
295	1000	450	4,2
321	500	500	3,6
350	200	550	3,35
362	150	600	3,2
373	100		

Chlorsilber.

Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$
20	3000000	446	100
147	1600000	460	50
197	230000	473	30
222	84000	480	20
252	27000	*487	15
288	10000	493	10
309	5000	500	5,8
335	2000	510	3,5
362	1000	550	2,50
380	500	600	2,40
424	200	650	2,27
433	150		

Chlorsilber + Jodsilber.

Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$
20	2000000	238	12,2
108	54000	*246	10
118	29000	368	6,2
119,5	9000	300	4,2
121,5	1100	350	3,8
128	300	400	3,5
134	200	450	3,2
142	37	500	3,00
160	23,4	600	2,75
190	17,5	700	2,48
213	15		

Stern (*) bedeutet Schmelzpunkt.
In $w \cdot 10^{-3}$ bezeichnet w den auf $Hg = 0$ bezogenen spezifischen Widerstand.

für Silberchlorid, -Bromid, -Jodid zusammengestellt. Es wurde auch eine nach den Verhältnissen der chemischen Äquivalente hergestellte Mischung von Silberchlorid und -Jodid untersucht, die in vorstehende Tabelle aufgenommen ist.

Der Widerstand von geschmolzenem Bromsilber und von Chlorsilber nimmt mit abnehmender Temperatur langsam und gleichmässig zu und wächst dann unterhalb des Schmelzpunktes (in festem Zustande) ausserordentlich schnell. Anders als diese beiden Salze verhält sich jedoch Jodsilber. Der Widerstand nimmt zwar auch mit abnehmender Temperatur zu, allein die Kurve zeigt beim Erstarrungspunkte keine schärfere Krümmung, vielmehr geht dieselbe stetig bis etwa 150° C. fort, um hier eine scharfe Wendung zu machen. Von diesem Punkte ab steigt der Widerstand in festem Salze rapide mit sinkender Temperatur. Hieraus schliesst Kohlrausch, dass hiernach ein Zusammenhang zwischen elektrolytischer Leitfähigkeit und mechanischer Zähigkeit undenkbar sei.

Dieser Schluss ist übrigens wohl nicht zwingend, man könnte ebensogut annehmen, dass das Jodsilber zwischen dem sogen. Schmelzpunkte und 145° C. in einem dem flüssigen ähnlichen Zustande sich befindet, während es erst bei 145° in den eigentlich starren Zustand übergeht. Dies wird um so wahrscheinlicher, als nach den Beobachtungen von Rodwell („Proc. of Roy. Soc.", Bd. 25, S. 280 und Bd. 31, S. 291) das Jodsilber bei dieser Temperatur unter starker Ausdehnung aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand übergeht.

Kohlrausch rechnete ferner einige von Hittorf gemessene Werte für Cu_2S und Ag_2S um, dieselben sind in folgender Tabelle angeführt:

Kupfersulfür und Silbersulfid.

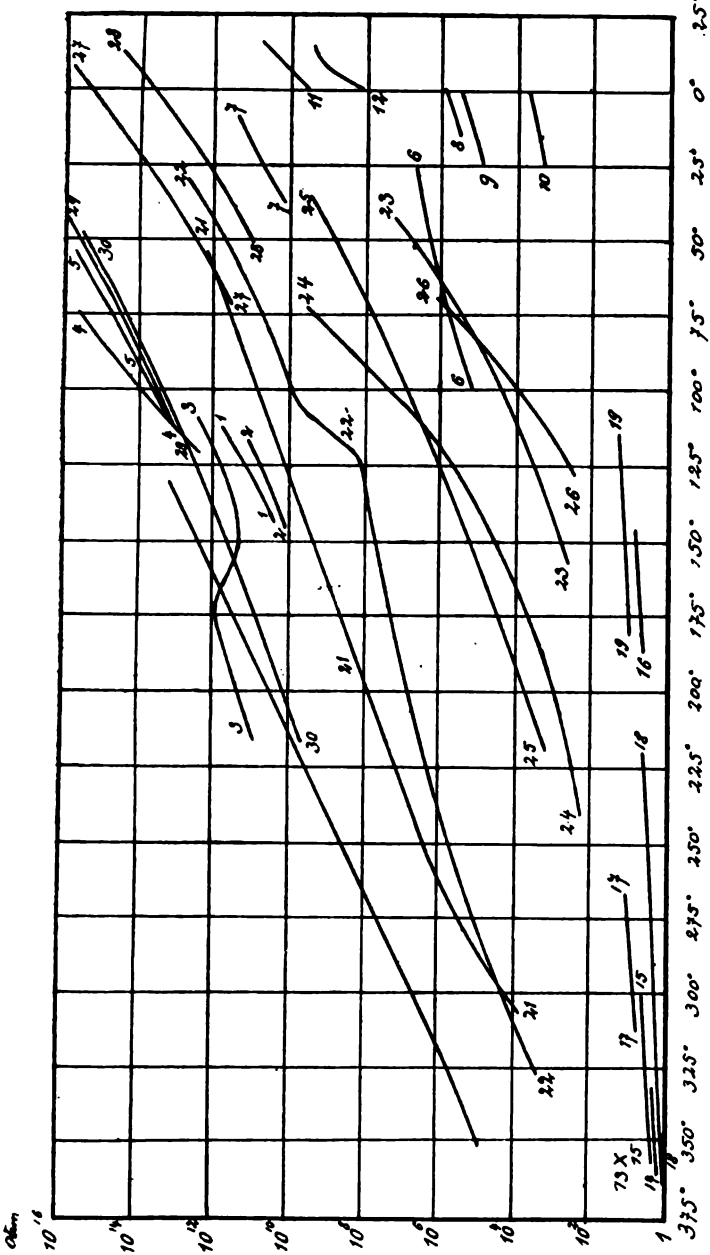
CuS_2		AgS_2	
Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$
0	7430	84,1	2270
10	4470	93	1660
51	790	113,2	600
67	447	129,2	506
85	264	148	284
103	184	158,2	170
107	62	165,2	108
113	52	170	58
136	34	180,5	3,71
152	25	195	3,25
184	14,5		
192	13		

Man bemerkt in der Tabelle, dass für Cu_2S bei etwa 105° C., für Ag_2S bei etwa 175° C. ebenfalls eine unverhältnismässig starke Zunahme des Widerstandes mit abnehmender Temperatur stattfindet. Hittorf schloss für diese Temperaturen durch Beobachtung von Abkühlungsgeschwindigkeiten, sowie dem Augenschein nach auf eine erhebliche Erweichung der Sulfide, die auf eine Änderung der Molekularstruktur hindeutet. Bromsilber und Chlorsilber, von denen das erstere sicher (letzteres, wenn es rein ist, wahrscheinlich auch, R. L.) beim Erstarren kristallinisch wird, also einen Modifikationswechsel erfährt, zeigen dann die rapide Widerstandszunahme beim Erstarren selbst.

Demnach könnte man nach Kohlrausch vermuten, dass für die Grösse des Widerstandes nicht so sehr der Aggregatzustand, als vielmehr die Modifikation, bezw. die Struktur, massgebend sei.

Eine weitere ausführliche Arbeit über das Leitvermögen geschmolzener Salze rührt von Foussereau („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 5, S. 241, 317 [1885]) her. Foussereau untersuchte das Leitvermögen von Schwefel und Phosphor, Eis und Wasser, festen und geschmolzenen Salzen, Glas und Porzellan. Je nach der Grösse der zu messenden Widerstände wendet Foussereau verschiedene Methoden an, die ausführlich und gründlich beschrieben werden. Bei relativ kleineren Widerständen wurde die Methode von Fuchs (Pogg. Ann.", Bd. 156, S. 156 [1875]) angewendet, in allen Fällen wurde mit dem Lippmannschen Kapillarelektrometer beobachtet. Da der spezifische Widerstand der geschmolzenen Salze klein ist, verwandte Foussereau seine Aufmerksamkeit auf die Eliminierung des Einflusses der Polarisation. Er verwendet zu diesem Zwecke Ströme von äusserst kleiner Intensität und sehr kurzer Dauer. Die zur Untersuchung kommenden Salze waren auf Reinheit geprüft. Die Salze wurden dadurch entwässert, dass sie einer längeren Vorschmelzung in dem Messgefässe unterworfen wurden. Als Messgefäss wurde ein vierarmiges Rohr verwendet, das in einem Bad aus dem gleichen geschmolzenen Salz, wie das zu untersuchende zu stehen kam. Zur Messung kamen nur leicht schmelzbare Salze, um mit dem Quecksilberthermometer die Temperatur bestimmen zu können. Es wurden bestimmt: Kaliumchlorat, die Nitrate von Kalium, Natrium, Ammonium, Zinkchlorid. In letzterem Fall kamen Elektroden von Zink in Anwendung, während bei ersteren Salzen Platinelektroden verwendet wurden. Auch einige Mischungen wurden untersucht, so äquivalente Teile von Kalium und Natriumnitrat und eine Mischung von 2 Äquivalenten Ammoniumnitrat, 1 Äquivalent Kaliumnitrat, 1 Äquivalent Natriumnitrat.

Die Resultate sind in folgender Kurventafel (Fig. 48) wiedergegeben.



1, 2, 3: Schwefel, geschmolzen. — 4: Prismatischer Schwefel, fest. — 5: Fester Schwefel, teilweise monoklin. — 6: Phosphor, geschmolzen. — 7: Phosphor, fest. — 8: Destilliertes Wasser, stark isolierend. — 9: Destilliertes Wasser. — 10: Leitungswasser. — 11: Eis aus destilliertem Wasser. — 12: Eis aus Leitungswasser. — 13: Kaliumchlorat, geschmolzen. — 14: Natriumnitrat, geschmolzen. — 15: Kaliumnitrat, geschmolzen. — 16: Ammoniumnitrat, geschmolzen. — 17: Zinkchlorid geschmolzen. — 18: 1 q. Kaliumnitrat + 1 Äq. Natriumnitrat, geschmolzen. — 19: 2 q. Ammoniumnitrat + 1 Äq. Kaliumnitrat + 1 Äq. Natriumnitrat, geschmolzen. — 20: Kaliumchlorat, fest. — 21: Natriumnitrat, fest. — 22: Kaliumnitrat, fest. — 23: Ammoniumnitrat, fest. — 24: Zinkchlorid, fest. — 25: 1 Äq. Kaliumnitrat + 1 Äq. Natriumnitrat, fest. — 26: 2 Äq. Ammoniumnitrat + 1 q. Kaliumnitrat + 1 aq. Natriumnitrat, fest. — 27: Gewöhnliches Kalkglas. — 28: Böhmisches Glas. — 29: Bleiglas. — 30: Porzellan.

Fig. 48. Leitvermögen verschiedener Salze nach Fousserau.

Es ergaben sich folgende Werte für die spezifischen Widerstände in Ohm pro Kubikcentimeter:

Kaliumchlorat. Schmelzpunkt: 359°.

359	4,19

Kaliumnitrat. Schmelzpunkt: 327°.

329	1,66
335	1,57
344	1,47
355	1,31

$$W = 6{,}088 - 0{,}01346 \cdot t.$$

Natriumnitrat. Schmelzpunkt: 298°.

300	2,27
303	2,21
310	2,10
320	1,90
330	1,79
340	1,67
356	1,50

$$W = 21{,}158 - 0{,}1053 \cdot t + 0{,}0001411 \cdot t^2.$$

Mischung von 1 Äquivalent Kaliumnitrat + 1 Äquivalent Natriumnitrat. Schmelzpunkt: 219°.

219	2,40
232	2,16
246	1,91
261	1,69
270	1,57
283	1,41
306	1,25
332	1,03
342	0,955
355	0,862

$$W = 9{,}047 - 0{,}04213 \cdot t + 0{,}00005399 \cdot t^2.$$

Ammoniumnitrat. Schmelzpunkt: 153°.

154	3,09
164	2,72
174	2,57
177	2,43
188	2,09

$$W = 5{,}735 - 0{,}007148 \cdot t - 0{,}00006510 \cdot t^2.$$

Mizchung von 2 Äquivalenten Ammoniumnitrat + 1 Äquivalent Kaliumnitrat + 1 Äquivalent Natriumnitrat. Schmelzpunkt: 126°.

140	4,86
146	4,65
151	4,48
161	4,11
172	3,69
180	3,45

$$W = 9{,}859 - 0{,}03571 \cdot t.$$

Zinkchlorid. Schmelzpunkt: 256°.

258	4,47
265	4,10
280	3.60
288	3,39
296	3,20
302	3,03
310	2,90

$$W = 31{,}190 - 0{,}1646 \cdot t + 0{,}0002366 \cdot t^2.$$

Foussereau beschäftigte sich mit der Frage, welcher Zusammenhang zwischen den Reibungskoëffizienten und dem Leitvermögen der geschmolzenen Salze existiere. Um diese Frage zu beantworten, bestimmte Foussereau den Koëffizienten der inneren Reibung der erwähnten Körper nach der Methode von Poiseuille. Das zu untersuchende Salz wurde in einer Porzellankapsel eingeschmolzen, die in ein Bad aus dem gleichen geschmolzenen Salze eintauchte (Fig. 49). In die Porzellankapsel tauchte ein einseitig umgebogenes und an dieser Stelle sehr stark ausgezogenes Glasrohr, so dass das umgebogene Ende horizontal in dem Porzellangefäss zu liegen kam. Das andere Ende des Glasrohres wurde mittels eines Kautschukschlauches mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt. Unter dem Einflusse der Differenz der inneren Drucke vom äusseren gelangte die geschmolzene Masse durch das Kapillarrohr in den weiteren Teil des Glasrohres. Der äussere Druck wurde am Barometer, der innere an dem Manometer der Luftpumpe abgelesen. Man bestimmte ferner die Zeit, welche erforderlich war, das geschmolzene Salz bis zu bestimmten Steighöhen im Glasrohre aufsteigen zu lassen. Bei jeder Beobachtungsserie wurde auch der umgekehrte Weg eingeschlagen und durch Druckerhöhung in der Luftpumpe das Salz wieder aus dem Rohr ausgetrieben. Solcherart wurde bei verschiedenen Temperaturen operiert. Endlich wurde mit

derselben Röhre ein Vergleichsversuch in derselben Weise mit destilliertem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur angestellt. Mit Ammoniumnitrat oder einem Gemische dieses Salzes liessen sich die Versuche nicht in derselben Weise anstellen, weil sich dieses geschmolzene Salz unter dem Einflusse eines Minderdruckes zersetzte. Es wurde hier daher nur der umgekehrte Vorgang, Ausfluss durch Druck, angewendet. Nach den Untersuchungen von Poiseuille ist die Durchflussgeschwindigkeit einer Flüssigkeit durch eine genügend lange Kapillare proportional dem Druck, proportional der vierten Potenz des Durchmessers der Kapillare und umgekehrt proportional der Länge derselben. Bezeichnet man mit t die Zeitdauer des Aus- oder Einfliessens zwischen zwei Marken des Beobachtungsgefässes, mit P den Druck, mit a den kubischen Ausdehnungskoëffizienten des Glases, mit Θ die Temperatur, dann ist A die Dauer des Aus- oder Einflusses, welche man beobachtet haben würde, unter der Einheit des Druckes, wenn das Gefäss die Dimensionen bei 0^0 beibehalten haben würde, gegeben durch die Formel:

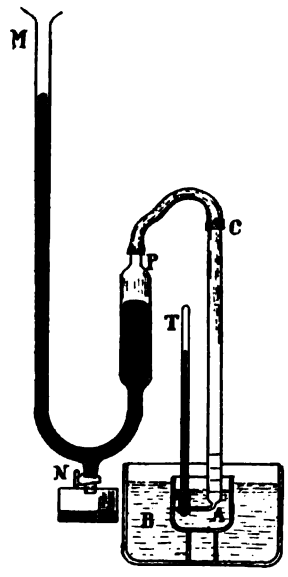


Fig. 49.

$$A = P \cdot t\,(1 - a\Theta).$$

Für den gleichen Apparat ist A proportional dem Reibungskoëffizienten h der Flüssigkeit. Bezeichnet A' die analoge Grösse für Wasser bei der entsprechenden Temperatur Θ', erhalten mit demselben Rohr und demselben Volumen Flüssigkeit, und bezeichnet ferner h' den inneren Reibungskoëffizienten des Wassers bei derselben Temperatur. so gilt die Gleichung:

$$\frac{h}{h'} = \frac{A}{A'},$$

aus welcher Formel man h bestimmen kann. Als Ausdehnungskoëffizienten des Glases benutzte Foussereau den Wert $\frac{1}{38700}$, welcher nur wenig von den kubischen Ausdehnungskoëffizienten verschiedener Glassorten abweicht. Diese Temperaturkorrektion ist übrigens sehr klein, sie erreicht nicht $^1/_{100}$ des Wertes von A. Diese Bestimmung erfordert daher keine grössere Genauigkeit.

Das Resultat der Untersuchungen Foussereaus ist in folgender Tabelle wiedergegeben:

Temperatur	Reibungskoëffizient h	Spezifischer Widerstand W	$\frac{h}{W}$
Kaliumchlorat.			
359	2,559	4,19	0,611
Kaliumnitrat.			
334	1,836	1,585	1,158
340	1,748	1,514	1,155
358	1,515	1,266	1,197
Natriumnitrat.			
305	2,654	2,179	1,218
320	2,376	1,900	1,251
329	2,203	1,801	1,223
340	2,008	1,670	1,202
355	1,781	1,511	1,179
Mischung von 1 Äquivalent Kaliumnitrat + 1 Äquivalent Natriumnitrat.			
232	4,041	2,160	1,871
242	3,787	1,990	1,903
266	3,787	1,990	1,903
266	3,224	1,623	1,986
287	2,771	1,382	2,005
304	2,394	1,264	1,894
313	2,294	1,191	1,926
332	1,881	1,030	1,826
348	1,712	0,8907	1,922
359	1,603	0,8500	1,886
Ammoniumnitrat.			
162	2,477	2,794	0,887
185	1,980	2,183	0,907
Mischung von 1 Äquivalent Ammoniumnitrat + 1 Äquivalent Kaliumnitrat + 1 Äquivalent Natriumnitrat.			
138	7,251	4,930	1,471
172	5,616	3,690	1,522
Zinkchlorid.			
262	50,9	4,259	11,85
301	34,7	3,058	11,35

Foussereau kommt zu folgenden Schlüssen. Der spezifische Widerstand ist für jedes Salz bei den verschiedenen Temperaturen proportional dem Koëffizienten der inneren Reibung. Vergleicht man jedoch die verschiedenen Salze untereinander, so scheint keine ein-

fache Beziehung zwischen Reibungskoëffizient und Leitvermögen zu existieren, weder zur Volumeneinheit, noch zum chemischen Äquivalent. Nur in einem und demselben Medium folgt der Widerstand den Änderungen der inneren Reibung des Mediums, von einem Medium zum anderen tritt ein neues, das Leitvermögen bedingende Moment hinzu.

Foussereau untersuchte auch das Leitvermögen dieser Salze in festem Zustande (siehe S. 180) und kommt zu dem Resultat, dass in der Nähe des Schmelzpunktes ein sehr grosser Unterschied im Leitvermögen zu Tage tritt, was er durch folgende Tabelle veranschaulicht.

Salz	Fest		Flüssig	
	Temperatur	spezifischer Widerstand	Temperatur	spezifischer Widerstand
Kaliumchlorat	352	79800	359	4,19
Natriumnitrat	289	64600	300	2,27
Kaliumnitrat	320	7100	329	1,66
Mischung: Kaliumnitrat und Natriumnitrat	212	2920	219	2,40
Ammoniumnitrat	130	2840	154	3,09
Mischung: 2 Äquivalente Ammoniumnitrat, 1 Äquivalent Kaliumnitrat, 1 Äquivalent Natriumnitrat	125	1530	140	4,86
Zinkchlorid	240	139	258	4,47

Die direkte Bestimmung der Widerstandsänderung beim Schmelzpunkte wurde von Foussereau im Hinblick darauf nicht unternommen, dass die Erstarrung der geschmolzenen Salze nicht plötzlich, sondern allmählich erfolgt. Bezüglich des Kaliumnitrats ist noch eine Anomalie hervorzuheben, welche Foussereau auffand. Der Widerstand des Salzes steigt regelmässig beim Abkühlen bis auf ungefähr 130°. Zwischen 130° und 106° findet ein besonders starkes Ansteigen des Widerstandes statt. Diese Veränderung hängt nach Foussereau wahrscheinlich mit einem Dimorphismus des Salzes zusammen.

Eine weitere Untersuchung über das Leitvermögen geschmolzener Salze rührt von E. Bouty und L. Poincaré her („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 17, S. 52 [1889]). Angesichts der etwas komplizierten und für Erlangung genauer Resultate schwer zu handhabenden Methode Foussereaus legten sich diese Forscher die Frage vor, ob es wohl möglich wäre, eine Methode zur Messung des elektrischen Widerstandes anzuwenden, welche von Bouty bereits

früher („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 3, S. 433) zur Bestimmung des Leitvermögens wässeriger Lösungen angewendet wurde. Die Methode besteht im wesentlichen darin, die Potentialdifferenz zu bestimmen zwischen den Enden einer kapillaren Flüssigkeitsschicht. Dieselbe befindet sich in einem Kapillarrohr, das zwischen zwei weiteren Röhren eingeschmolzen ist, die in zwei Trichter ausmünden. Das Rohr befindet sich in einem isolierenden Bade von konstanter Temperatur. Bei der direkten Verwendung dieser Methode bei den geschmolzenen Salzen stösst man auf bedeutende Schwierig-

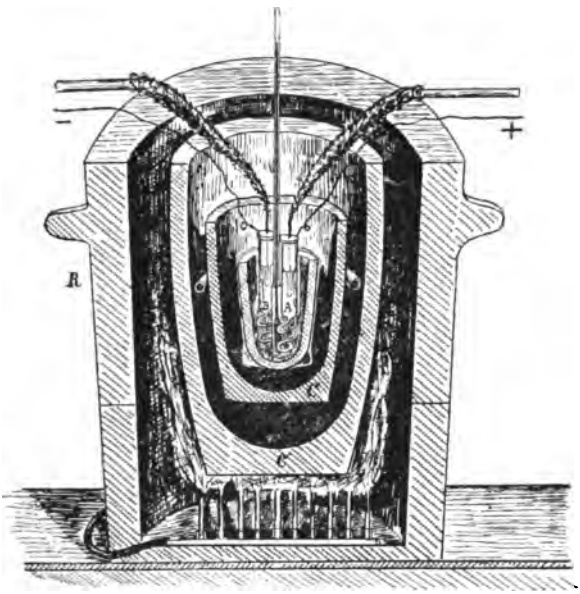


Fig. 50.

keiten. Zu diesem Zwecke müssen die Nebenströme vermieden werden, die sich vermöge des Leitvermögens des Glases bei höherer Temperatur einstellen. Das Widerstandsgefäss wurde in einem Luftbade erhitzt.

Das Widerstandsgefäss (Fig. 50) ist von gedrungener Form, so dass die Kapillare, für die durchwegs eine gleichmässige Temperatur erforderlich ist, nicht höher als 4,5 cm ist. Das Gefäss ist von einem Asbestsack umgeben, der in einem Drahtgewebe ruht. Der Heizapparat setzt sich aus zwei Tiegeln (aus Eisen) *C* und *c* zusammen. Der innere Tiegel besass eine Tiefe von 11 cm und war durch einen Eisentrichter nach oben verlängert und vom äusseren Tiegel durch kleine, schlecht leitende Stäbe in einer Entfernung von 1 cm festgehalten. Der äussere Tiegel *c*, der mehr als 5 kg wog, war mittels

eines zylindrischen Trichters aus Kupfer nach oben verlängert und bot eine Heizfläche von 8 dm^2. Er wurde von einer Serie von Bunsenflammen vollständig umspült. Das gesamte System befand sich in einem Ofen aus feuerfestem Material *R*. Da auf diese Weise die inneren Tiegel die Temperaturen sehr langsam annehmen, so ist es möglich, die Temperatur im Innern längere Zeit konstant zu halten. Unterhalb 390° konnte ein Quecksilberthermometer angewendet werden, das bis 400° geteilt war, und welches mit dem Luftthermometer verglichen war. Eine Nullpunktskorrektur wurde angebracht. Oberhalb 390° kam ein Luftthermometer in Verwendung. Als Elektroden dienten Asbestfäden.

Das Rohr eines gewöhnlichen Elektrodengefässes tauchte in ein isoliertes Gefäss *V* (Fig. 51), das eine Schmelze des gleichen wie das untersuchte Salz enthielt. Das Gefäss wurde durch eine lange Glasröhre mit einem Asbestfaden verbunden, dessen spitzes Ende in das Trichterrohr des Widerstandsgefässes mündete. Der Asbestfaden imprägnierte sich in seinen oberen Teilen mit der Lösung, mit geschmolzenem Salz in seinen unteren Teilen. Man erhält ihn während der Versuche auf einem möglichst konstanten Feuchtigkeitsgrad durch Regulierung des Salzzuflusses. Der Faden muss vollständig biegsam bleiben, ohne dass das Wasser in das Innere des Widerstandsgefässes eindringt. Nach Bouty und Poincaré wäre auf diese Weise ein völlig symmetrisches System geschaffen, auch wenn die Temperatur der Fäden eine verschiedene ist. Die eigene elektromotorische Kraft der Asbestfäden ist unter den ungünstigsten Verhältnissen 0,013 Volt, für gewöhnlich nur 0,001 Volt. Solcherart glauben Bouty und Poincaré ihre Messungen auf $^1/_{200}$ des Wertes genau ausgeführt zu haben, was sie im Gegensatz zu der Arbeit von Foussereau betonen zu müssen glauben. Dies mag wohl vom rein physikalischen Standpunkt aus angängig sein, allein nach unseren heutigen Kenntnissen der Eigenschaften geschmolzener Salze üben auch nur ganz geringe Spuren von Wasser (siehe Teil I, S. 15 u. 135) auf diese sehr bedeutende Wirkungen aus und hiernach muss die Methode von

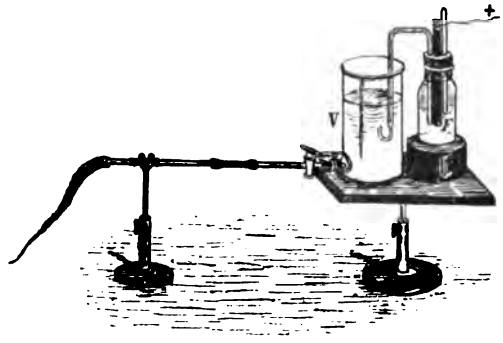


Fig. 51.

Bouty und Poincaré vom chemischen Standpunkte als bedenklich erscheinen. Immerhin sind die von ihnen untersuchten Salze gegen Feuchtigkeit relativ noch am wenigsten empfindlich. Folgende Resultate wurden mit Kaliumnitrat erhalten.

Kaliumnitrat.

Temperatur	Widerstand	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
335	1,516	0,6574	0,6696
340	1,454	0,6830	0,6879
345	1,420	0,7042	0,7060
350	1,381	0,7241	0,7241
355	1,346	0,7429	0,7422
360	1,314	0,7610	0,7603
365	1,284	0,7787	0,7784
370	1,255	0,7967	0,7965
375	1,227	0,8149	0,8146
380	1,200	0,8333	0,8327
385	1,175	0,8510	0,8508
390	1,151	0,8688	0,8689
433,5	0,971	1,0298	1,0264
513	0,780	1,2820	1,3141

Die berechneten Werte wurden nach folgender Formel erhalten:

$$L = 0{,}7241\,(1 + 0{,}055\,[t - 350]).$$

L bezeichnet das Leitvermögen in reziproken Ohms.

Natriumnitrat ergab zwischen den Temperaturen 324° bis 380°:

$$L = 1{,}302\,(1 + 0{,}00497\,[t - 350]).$$

Die Dichte der beiden Nitrate erwies sich um 350° für beide zu 1,84; demgemäss berechnen Bouty und Poincaré die Konzentration im Liter bei dieser Temperatur für:

$$\text{Kaliumnitrat} \ldots\ldots \frac{1840}{101} = 18{,}22,$$

$$\text{Natriumnitrat} \ldots\ldots \frac{1840}{85} = 21{,}64.$$

Hieraus ergibt sich das Molekularleitvermögen:

Kaliumnitrat 0,0397,

Natriumnitrat . . . . . 0,0602.

Bouty und Poincaré stellten sich auch die Frage, ob es möglich sei, das Leitvermögen des Gemisches zweier geschmolzener Salze aus dem bekannten Leitvermögen der Komponenten zu berechnen. Sie verwendeten zu diesem Zweck ein Gemisch von Kalium- und Natriumnitrat. Diese beiden Salze besitzen sehr ähnliche physikalische Eigenschaften. Ihre Dichte beträgt beim Schmelzpunkt 1,86

und 1,88, die Ausdehnungskoëffizienten sind auch ungefähr dieselben, etwa 0,0005. Nach Foussereau sind die Koëffizienten der inneren Reibung bei 340° 2,748 und 2,008. Hiernach glaubten Bouty und Poincaré einfache Verhältnisse beim Leitvermögen eines Gemisches beider Salze erwarten zu dürfen. Da der Temperaturkoëffizient des Leitvermögens beider Salze identisch ist, so kann man annehmen, dass derselbe für die Mischung ebenfalls der gleiche sein werde.

Es seien p und q die Gewichtsmengen Kalium-, resp. Natriumnitrat, welche gemengt werden, dann müsste das Leitvermögen der Mischung zwischen 300° und 400° durch die Formel gegeben sein:

$$L = \frac{0{,}7241 \cdot p + 1{,}302 \cdot q}{p + q} (1 + 0{,}005\,[t - 350]).$$

Um diese Formel zu prüfen, bestimmten Bouty und Poincaré acht Mischungen, und es zeigte sich, dass es in der Tat möglich war, jedesmal die Gültigkeit der Formel zu erweisen. Folgende Resultate wurden erhalten:

Mischung von Kalium- und Natriumnitrat.

Mischung		Temperatur	Leitvermögen	
p	q		gefunden	berechnet
0,9144	0,0855	346,6	0,799	0,760
0,8	0,2	332,8	0,754	0,768
0,7142	0,2857	343,3	0,823	0,850
0,543	0,456	344,9	0,961	0,963
0,5	0,5	306,7	0,823	0,794
0,393	0,606	321,3	0,911	0,921
0,2857	0,7142	313,7	0,932	0,928
0,2	0,8	336,7	1,060	1,109

Das Gemisch aus gleichen Teilen und die an Natriumnitrat reicheren Mischungen zersetzen sich bei höheren Temperaturen, bei den hier angeführten noch nicht.

Eine weitere grundlegende Arbeit über das Leitvermögen geschmolzener Salze verdankt man dem einen der beiden oben genannten Forscher, L. Poincaré („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 21, S. 289 [1890]). Die Methoden, welche Poincaré anwandte, waren je nach der Temperatur etwas verschieden.

Beobachtungsmethode unterhalb 500°. Bis 500° und auch etwas höher kann man ohne weiteres Glasgefässe verwenden. Um die Widerstandsgefässe zu erhitzen, verwendete Poincaré ein Luftbad, welches in einem Perrotschen Ofen von sehr grossen Dimensionen untergebracht war. Solcherart konnte er im Innern des Ofens auf ein Temperaturfeld von genügender Gleichmässigkeit rechnen. Pionchon („Ann. d. Chim. et

de Phys." [6], Bd. 11, S. 33) studierte dieses Temperaturfeld gelegentlich seiner Untersuchung über die spezifische Wärme der Metalle bei hohen Temperaturen. Das Widerstandsgefäss besass in seiner kapillaren Partie eine Höhe von 4,5 cm. Es war umgeben von einem Asbestsack, der des weiteren von einem Metallgewebe umgeben war. Der so entstandene Korb befand sich in einem Eisentiegel, der mittels nicht leitender kleiner Stäbchen in einem zweiten, sehr massiven Eisentiegel untergebracht war, so dass die Entfernung der beiden Tiegelwände 1 cm betrug. Die Gleichmässigkeit der Temperatur war hierdurch gegeben; die Konstanz der Temperatur schätzt Poincaré auf 1 bis 2 Minuten, ein genügender Zeitraum, um die Messung vorzunehmen. Platinelektroden eignen sich zu den Versuchen, bei welchen Gleichstrom angewendet wurde, weniger gut, auch wenn sie platiniert sind, polarisieren sie sich stark

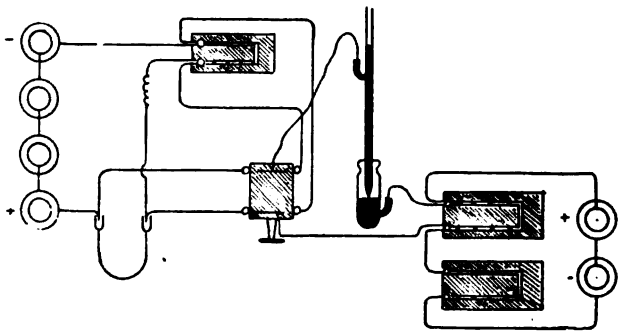


Fig. 52.

und sehr unregelmässig. Poincaré verwendete daher mit sehr glücklichem Griffe Silberelektroden. Bei diesen findet niemals ein plötzlicher Sprung der elektromotorischen Kraft der Polarisation statt, diese ändert sich vielmehr regelmässig mit der Temperatur. Durch Hinzufügen von ein wenig Silberhaloïd zu dem geschmolzenen Salz kann man, wie Poincaré hervorhebt, die Polarisation zwischen den Silberelektroden völlig zum Verschwinden bringen. Es ist natürlich nicht von vornherein zuzugeben, dass das Hinzufügen von Silberhaloïd das Leitvermögen des zu untersuchenden Salzes nicht beeinflussen werde. Poincaré bringt jedoch eine Korrektur an seinen Messungen dadurch an, dass er die in Gemeinschaft mit Bouty (siehe S. 204) für Mischungen von Kalium- und Natriumnitrat gefundene Regel als allgemein gültig voraussetzt, nach welcher das Leitvermögen geschmolzener Gemische aus dem Leitvermögen der Komponenten berechnet werden kann. Die Wider-

stände wurden in folgender Schaltung mit Hilfe von Gleichstrom und des Kapillarelektrometers gemessen (Fig. 52).

Beobachtungsmethode oberhalb 500°. Oberhalb des Schmelz- oder Erweichungspunktes des Glases entstehen nach Poincaré Schwierigkeiten dadurch, dass es nicht möglich war ein Porzellangefäss von der passenden, aber komplizierten Form der verwendeten Glasgefässe zu erhalten. Poincaré richtete daher die Versuchsanordnung folgendermassen ein (Fig. 53).

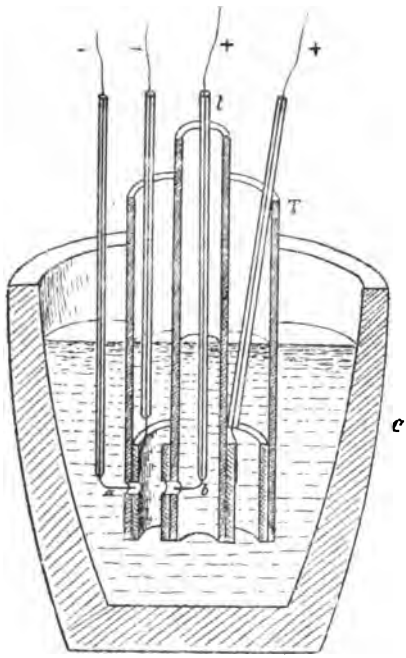


Fig. 53.

Ein Tontiegel C wurde mit dem geschmolzenen Salz bis zu 8 cm Höhe angefüllt. In das Gefäss ragt senkrecht ein Porzellanrohr T hinein, dessen Radius R' betragen möge. Im Innern dieses Rohres und gut in demselben zentriert, befindet sich ein zweites Porzellanrohr t von derselben Länge, doch vom Radius R''. Das äussere Rohr T ist auf seiner Innenfläche bis auf eine Höhe von 4 bis 5 cm von unten mit einem Metallfutter ausgekleidet. Das innere Rohr ist in gleicher Weise auf seiner Aussenfläche vorgerichtet. Die Höhe der Auskleidung betrage h. An die Metallbelege sind Drähte befestigt, die in Tonröhren nach aussen führen. Ferner sind die beiden Porzellanröhren mitsamt den Metallbelegungen an je einer Stelle perforiert. Die beiden Löcher a und b befinden sich in der Mitte der Höhe h. Jeweils gegenüber diesen beiden Löchern mündet das freie Ende zweier parasitärer Elektroden, die ebenfalls in Porzellanröhren nach aussen laufen. Die beiden parasitären Elektroden dienen dazu, die Potentialdifferenz zwischen den Metallbelägen zu ermitteln und dürfen die letzteren in keiner Weise berühren. Misst man solcherart den Widerstand w, so berechnet sich das spezifische Leitvermögen des untersuchten Salzes zu:

$$L = \frac{l \frac{R_1}{R_2}}{2 \pi h \cdot w}.$$

Eine zweite Methode, welche Poincaré noch öfters anwandte, bestand in folgendem (Fig. 54).

Ein senkrechtes Rohr T aus Porzellan von etwa 10 cm Höhe und etwa 0,7 cm innerem Durchmesser und 0,3 cm Wandstärke taucht in das geschmolzene Salz bis auf eine Tiefe von 8 cm ein. Das Rohr ist an seiner Unterseite durch eine Metallplatte geschlossen (a), die mit einem Loch versehen ist. Hieran ist ein durch ein Tonrohr isolierter Draht befestigt, der mit dem einen Pol der Batterie verbunden ist. Im Innern des Rohres T befindet sich in einer Höhe von 6 cm über dem Boden eine zweite Metallplatte, die mit dem

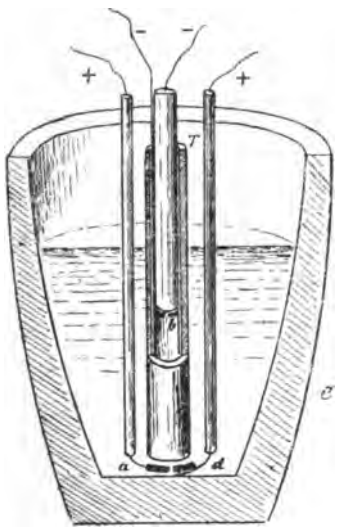


Fig. 54.

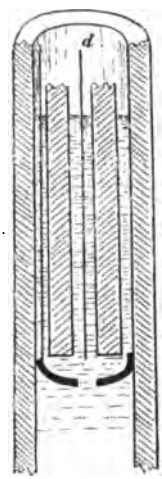


Fig. 55.

anderen Pol der Batterie verbunden ist (b). Eine parasitäre Elektrode d befindet sich gegenüber dem Loch der Metallplatte a, dieselbe ist natürlich ebenfalls gut isoliert. Einrichtung und Isolation der zweiten parasitären Elektrode, die sich gegenüber der Metallplatte b befindet, ist aus Fig. 55 ersichtlich.

In diesem Falle ist der gemessene Widerstand derjenige einer Zylindersäule von 6 cm Höhe und 0,7 cm Weite, doch muss in diesem Falle der Ausdehnungskoëffizient des Porzellans berücksichtigt werden. Bei allen Versuchen bediente sich Poincaré Lamellen und Drähten aus Silber. Bei den höheren Temperaturen ist ein besonderer Zusatz von Silbersalz meist nicht erforderlich, die Polarisationslosigkeit des Systems stellt sich von selbst ein. Um absolute Werte zu erhalten, könnte man nach Poincaré die Dimen-

sionen der gemessenen Säulen auswerten, allein Poincaré zog es vor, den Vergleich dadurch herzustellen, dass das Elektrodengefäss in normaler Kaliumchloridlösung geeicht wurde. Für diese wurde bei der Berechnung der Wert von Bouty, 15,415 Ohms, bei 0° zu Grunde gelegt.

Zur Temperaturmessung verwendete Poincaré bis 450° ein Baudinsches Thermometer. Für Temperaturen über 450° diente das Le Chateliersche Thermoelement: Platin, Platin-Rhodium (10 Prozent).

Als Fixpunkte wurden folgende angenommen:

Siedepunkt des Wassers	100°,
Stickstoffthermometer	400°,
Siedepunkt des Kaliumnitrates . . .	413°,
Siedepunkt von Selen	665°,
Schmelzpunkt von Kaliumsulfat . .	1015°.

Die Berechnung der Resultate geschah in folgender Weise: Das Widerstandsgefäss wurde zur Eichung in normale Kaliumchloridlösung eingetaucht, es ergab sich:

Versuch 1 . . . . 4571 Ohm bei 12,1° C.,
„ 2 . . . . 4580 „ „ 12,1° C.

Wenn die Röhre mit einer Lösung gefüllt wäre, deren spezifischer Widerstand 1 Ohm wäre, würde die Flüssigkeitssäule folgenden Widerstand besitzen:

$$\frac{4575{,}5\,(1+0{,}0029\cdot 12{,}1)}{15{,}415} = 400{,}74 \text{ Ohm.}$$

Dividiert man nun den erhaltenen Widerstand von 400,74 Ohm durch den gemessenen Widerstand, wenn das Rohr mit geschmolzenem Salz gefüllt ist, so erhält man das Leitvermögen des Salzes bei der betreffenden Temperatur in reziproken Ohm. Mit Silbernitrat in geschmolzenem Zustande gefüllt, betrug dieser Widerstand z. B. 353,3 Ohm, mithin beträgt das Leitvermögen des geschmolzenen Silbernitrats bei 319,5° C.:

$$\frac{400{,}74}{353{,}3} = 1{,}134.$$

Die so erhaltene Zahl muss wegen der Ausdehnung des Widerstandsgefässes in der Wärme ein wenig korrigiert werden. Das wahre Leitvermögen ergibt sich durch Multiplikation mit dem Faktor $(1 - k \cdot t)$, hierbei bedeutet t die Temperaturerhebung während des Experimentes über die Temperatur von 12,1° C. und k den Ausdehnungskoëffizienten des Widerstandsgefässes. Die Korrektur ist jedoch, wie Poincaré hervorhebt, ausserordentlich klein; da k z. B.

für Glas $917 \cdot 10^{-5}$ ist, so bewirkt dies erst eine Änderung in der dritten Dezimale.

Die Resultate der Untersuchung Poincarés sind in folgenden Tabellen zusamengefasst:

Silbernitrat.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
272	0,970	0,970
282	1,002	1,004
296	1,061	1,052
310	1,091	1,096
316	1,131	1,118
325	1,159	1,152
332	1,180	1,175
337	1,190	1,191
344	1,209	1,215
375	1,320	1,320

$$L = 1{,}220\,(1 + 0{,}00272\,[t - 350]).$$

Ammoniumnitrat.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
172	0,320	0,319
187	4,369	0,362
202	0,397	0,405
213	0,447	0,438

$$L = 0{,}400\,(1 + 0{,}0073\,[t - 200]).$$

Kaliumchlorid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
702	1,20	1,20
730	1,63	1,54
755	1,82	1,85
770	2,05	2,03
800	2,40	2,40

$$L = 1{,}788\,(1 + 0{,}0068\,[t = 750]).$$

Natriumchlorid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
720	2,87	2,78
740	3,22	3,20
750	3,40	3,40
770	3,77	3,81
780	4,09	4,01

$$L = 3{,}40\,(1 + 0{,}0060\,[t - 750]).$$

Calciumchlorid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
710	1,00	0,95
744	1,13	1,11
750	1,16	1,16
760	1,22	1,21

$$L = 1{,}16\,(1 + 0{,}0046\,[t - 750]).$$

Wohlgetrocknetes Calciumchlorid enthält noch 2 Äquivalente Wasser, es schmilzt darin und verliert es bei ungefähr 500° C. Das Leitvermögen des wasserhaltigen Calciumchlorides beträgt bei 500° C. nur 0,142, ist also zehnmal so klein, als das des trocken geschmolzenen Salzes.

Bleichlorid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
508	1,56	1,56
520	1,60	1,61
540	1,71	1,71
605	2,00	2,02
664	2,32	2,32
730	2,66	2,65

$$L = 1{,}56\,(1 + 0{,}003\,[t - 508] + 0{,}0000007\,[t - 508]^2).$$

Kaliumbromid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
710	1.24	1,21
735	1,35	1,30
750	1,40	1,40
765	1,47	1,49
770	1,59	1,53
790	1,72	1,65

$$L = 1{,}40\,(1 + 0{,}0045\,[t - 750]).$$

Natriumbromid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
710	2,40	2,34
750	2,85	2,85
760	2,95	2,98
780	3,27	3,23
800	3,52	3,49

$$L = 2{,}85\,(1 + 0{,}0045\,[t - 750]).$$

Kaliumjodid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	berechnet
605	1,00	0,95
618	1,08	1,01
640	1,07	1,11
650	1,16	1,16
680	1,29	1,29

$$L = 1{,}16\,(1 + 0{,}004\,[t - 650]).$$

Natriumjodid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	berechnet
615	2,00	1,98
650	2,30	2,30
670	2,43	2,48
680	2,59	2,58
700	2,72	2,76

$$L = 2{,}30\,(1 + 0{,}004\,[t - 650]).$$

Poincaré diskutiert die erhaltenen Resultate und spricht folgende Ansicht aus. In allen Fällen wächst das Leitvermögen der geschmolzenen Salze mit der Temperatur. Die lineare Beziehung $L_t = L_0\,(1 - a\,[t_1 - t_0])$ besitzt keine allgemeine Gültigkeit. Vielmehr steigt das Leitvermögen der geschmolzenen Salze bei höherer Temperatur rascher mit der Temperatur an, als es dieser Formel entspricht.

Poincaré bestimmte auch die Dichte der von ihm untersuchten Salze in geschmolzenem Zustand und sucht die Beziehung dieser Grösse zum Leitvermögen auf. Die Resultate sind folgende:

Salz	Temperatur	Dichte d	$a \cdot 10^3$	$a \cdot d \cdot 10^3$
Kaliumnitrat . .	350	1,84	5,0	9,20
Natriumnitrat . .	350	1,84	5,0	9,20
Silbernitrat . . .	350	3,90	2,7	10,5
Ammoniumnitrat .	200	1,36	7,3	9,71
Kaliumchlorid . .	750	1,63	6,8	11,0
Natriumchlorid . .	750	1,65	6,0	9,36
Bleichlorid . . .	600	5,21	2,0	11,0
Calciumchlorid . .	750	2,21	4,6	10,2
Kaliumbromid . .	750	2,10	4,5	9,45
Natriumbromid . .	750	2,20	4,5	9,90
Kaliumjodid . . .	650	2,61	4,0	10,4
Natriumjodid . .	650	2,65	4,0	10,6

a bedeutet den Temperaturkoëffizienten des Leitvermögens, entsprechend obiger Formel.

Aus vorstehender Tabelle ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, dass das Produkt $a \cdot d$ als konstant angesehen werden darf. Nimmt man nach Poincaré an, die Dichte der geschmolzenen Salze ändere sich nach der Formel $d = A(1 + b \cdot t)$, wo A eine Konstante, b den Ausdehnungskoëffizienten bedeutet, so würde sich die Gleichung des Leitvermögens der geschmolzenen Salze ergeben zu:

$$L = K \cdot e^{A\left(t + \frac{b}{2} t^2\right)}.$$

Im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen bestimmte dann Poincaré auch die Molekularleitvermögen der geschmolzenen Salze, wozu ihm obige Tabelle über die Dichten der geschmolzenen Salze als Grundlage diente.

Die Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Salz	Temperatur	Molekulares Gewicht	Konzentration Mol/Liter	Molekulares Leitvermögen
Kaliumnitrat . .	350	101	18,22	0,0397
Natriumnitrat .	350	85	21,64	0,0602
Silbernitrat . .	350	170	22,64	0,0539
Ammoniumnitrat	200	89	18,80	0,0233
Kaliumchlorid .	750	74,5	21,88	0,0813
Natriumchlorid .	750	58,5	28,30	0,1206
Bleichlorid . .	600	278	18,73	0,1132
Calciumchlorid .	750	111	18,91	0,0588
Kaliumbromid .	750	119	17,61	0,0794
Natriumbromid .	750	103	21,35	0,1334
Kaliumjodid . .	650	196	15,72	0,0738
Natriumjodid . .	650	150	15,72	0,1301
Kaliumchlorat .	355	122,5	16,32	0,0278
Natriumchlorat .	265	106,5	20,37	0,0320

Das molekulare Leitvermögen ist mit der Temperatur veränderlich, weil das Leitvermögen der Formel $L_t = L_0 (1 + a[t_1 - t_0])$ gehorcht. Das molekulare Leitvermögen m ist:

$$m_t = \frac{L_t \cdot E}{d_t},$$

wobei E das Molekulargewicht bedeutet. Ferner verhalten sich die Dichten wie:

$$\frac{d_t}{d_0} = \frac{1 + b \cdot t_0}{1 + b \cdot t}$$

und hieraus folgt:

$$m_t = m_0 (1 + [a + b][t_2 - t_0]).$$

Poincaré schliesst ferner, dass das Verhältnis des Molekularleitvermögens der Kalisalze zu dem der Natriumsalze unabhängig vom Anion ist. Und ferner, dass bei gleicher Entfernung vom Schmelzpunkt das Molekularleitvermögen des Chlorids, Bromids, Jodids desselben Metalles ungefähr das gleiche sei, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

	Schmelzpunkt	Temperatur	Differenz	m
Kalium.				
Chlorid .	700	750	50	0,0813
Bromid .	690	740	50	0,6755
Jodid . .	595	645	50	0,0723
Natrium.				
Chlorid .	715	750	35	0,1206
Bromid .	700	735	35	0,1240
Jodid . .	610	635	35	0,1236

Die Salze mit gleichen Anionen zeigen keine besondere Regelmässigkeit.

Ein weiteres Kapitel seiner Arbeit widmet Poincaré dem Studium geschmolzener Salzgemische. Die Formel:

$$L''_t = \frac{p\,L_{t_0} + L'_{t_0}}{p+q}\,[1 + a\,(t_1 - t_0)],$$

L''_t = Leitvermögen des Gemisches bei der Temperatur t.
L_{t_0} = Leitvermögen der einen Komponente bei der Temperatur t_0.
L'_{t_0} = Leitvermögen der anderen Komponente bei der Temperatur t_0.

p und q Gewichtsteile der beiden Komponenten in der Mischung, welche von Poincaré und Bouty für Kalium und Natriumnitrat nachgewiesen wurde, gilt auch für andere Salzgemische. Dies zeigen folgende Mischungen von Kalium- und Natriumchlorid:

Mischung		Leitvermögen	
p	q	gefunden	berechnet
0,66	0,33	2,10	2,33
0,50	0,50	2,62	2,60
0,33	0,66	2,92	2,86

In den vorstehenden Fällen besitzen die gemischten Substanzen ungefähr gleiches spezifisches Gewicht, für Substanzen mit ungleichen spezifischen Gewichten bedeuten dann p und q in der Formel nicht mehr die Gewichte, sondern Volumina.

Die Formel lautet dann:

$$L''_t = \frac{p L_t + q L'_t}{p+q} = \frac{p L_{t_0} + q L'_{t_0}}{p+q}\left[1 + \frac{pa+qb}{q+q}(t_1 - t_0)\right].$$

Diese Formel findet Poincaré an Mischungen von Kaliumnitrat und Silbernitrat bestätigt.

Mischung		Leitvermögen	
p	q	gefunden	berechnet
0,66	0,33	0,835	0,880
0,50	0,50	0,928	0,972
0,33	0,66	1,013	1,046

p und q bedeuten hier Kubikcentimeter der Komponenten.

Unter Voraussetzung der Allgemeingültigkeit dieser Formel gibt Poincaré einige sehr interessante Gesichtspunkte an, in welcher Weise es möglich sei, mittels des Leitvermögens den Verlauf pyrochemischer Reaktionen zu studieren. Er führt folgende Versuche an. In einem Tiegel wurden 250 g Natriumnitrat eingeschmolzen, und zwar bei 350° C. Das Leitvermögen betrug 1,30. In das geschmolzene Salz wurde hierauf ein Gewicht p von Ammoniumchlorid eingeworfen, wobei sich ein Gas entwickelt und ein fester Körper sich in der Schmelze absetzt. Solange nun bei Fortsetzung dieses Vorganges die Schmelze flüssig bleibt, beträgt das Leitvermögen unverändert 1,30, natürlich unter Einhaltung der Temperatur von 350° C. Ist endlich eine grössere Menge Ammoniumchlorid der Schmelze zugefügt, so erstarrt der Tiegelinhalt. Erhitzt man nunmehr die Schmelze auf 700° C., bei welcher Temperatur sie schmilzt, so findet man endlich bei 750° C. ein Leitvermögen von 3,40. Dies ist aber genau das Leitvermögen des Natriumchlorids. Mithin wird bei diesem Versuch das Natriumnitrat vollständig in Natriumchlorid umgewandelt. Ein zweiter Versuch war folgender: Geschmolzenes Borsäureanhydrid leitet zwischen 700 und 900° C. sehr schlecht. Fügt man etwas Aluminiumoxyd hinzu, so bemerkt man, wie sich ein Teil desselben auflöst, aber das Leitvermögen steigt dabei durchaus nicht. Schon Ebelmen („Compt. rend.", Bd. 32) hat nachgewiesen, dass sich das Aluminiumoxyd in diesem Falle in Lösung und nicht in Verbindung befindet. Der Befund des Leitvermögens bestätigt diese Ansicht. Fügt man hingegen statt der Tonerde zu geschmolzenem Borsäureanhydrid kaustische Soda, so löst sich ebenfalls ein grosser Teil davon auf. Dabei steigt das Leitvermögen fast proportional den hinzugefügten Mengen. Von einem gewissen Augenblick ab bleibt

es hingegen konstant, und es beträgt bei 750° C. etwa 0,098. Das Leitvermögen des Borax beträgt bei derselben Temperatur 0,114, was also damit übereinstimmt.

Eine weitere ausführliche Arbeit über das Leitvermögen geschmolzener Salze rührt von L. Grätz („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 40, S. 18 [1890]) her. Die Salze wurden bei diesen Versuchen in kleinen Porzellannäpfchen von 2,8 cm Höhe und 2,2 cm Durchmesser eingeschmolzen. Die Porzellangefässe standen in einem Sandbade, welches möglichst gleichmässig erhitzt wurde und nach Wegnahme der Flamme sich möglichst langsam abkühlte. In das Salz tauchten viereckige starke Platinelektroden von je 2,25 cm^2 Fläche, welche fast vor jedem Versuch neu platiniert wurden. Da durch die Zuleitungsdrähte, wenn sie frei durch die Luft gehen, viel Wärme aus dem Salz fortgeführt wird, so wurden dieselben auf etwa 20 cm Länge durch das Sandbad hindurchgeführt. Hierdurch wurde vermieden, dass sich an den Elektroden infolge Abkühlung feste Salzkrusten bilden. Das Porzellanrohr war durch einen vierfach durchbrochenen Deckel abgeschlossen für die beiden Elektroden und für die beiden Drähte des zur Temperaturmessung dienenden Thermoelementes. Der Widerstand wurde mittels Wechselstrom, aber mit dem Elektrodynamometer als Nullinstrument gemessen. Die Thermoelemente waren Eisen-Neusilberelemente, in einigen Fällen auch Eisen-Platinelemente, deren elektromotorische Kraft durch die direkten Ausschläge eines mittels eines Daniell-Elementes im Nebenschluss geeichten Wiedemann-Galvanometers gemessen wurde. Die Drähte der Thermoelemente werden ebenfalls durch das Sandbad eingeführt. Als Fixpunkte zur Eichung der Temperatur wurden angenommen: Siedepunkt des Wassers, Paraffinbad bis 280° mit dem Quecksilberthermometer gemessen, Schmelzpunkt des Kaliumchlorids 732°. Das Leitvermögen des Porzellans erwies sich als so gering, dass es vernachlässigt werden konnte. Die Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefässes geschah mittels einer Bittersalzlösung. Es wurden die Beobachtungen der Widerstände und Temperaturen stets bei absteigender Temperatur vorgenommen. Obwohl manche Salze beim Erkalten Risse zeigen oder schuppenförmig erstarren, ergeben die Widerstandsmessungen doch gut übereinstimmende Resultate. In den folgenden Tabellen bedeutet k das Leitvermögen in Siemenseinheiten auf $Hg = 1$ bezogen. Der Schmelzpunkt ist mit einem Stern (*) bezeichnet. Aus den Beobachtungen wurden Kurven in verschiedenem Massstabe konstruiert und aus diesen die in den Tabellen angeführten Werte entnommen.

Kadmiumchlorid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
580	1470	470	43
570	1390	460	36
560	1320	450	30
550	1240	440	26
540	1156	430	22
538*	1140	420	19
530	980	410	16
520	620	400	13
510	330	390	10
500	100	380	8,5
490	75	370	7
480	55		

Spuren von Leitung konnten noch bis 200° C. verfolgt werden. Das Leitvermögen des Salzes nimmt in festem Zustande zuerst sehr langsam mit der Temperatur zu, von 500° C. dann rascher bis zum Schmelzpunkt und dann in flüssigem Zustande wieder etwas langsamer.

Kadmiumbromid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
620	302	560	50
610	296	550	25
600	288	540	12,5
590	283	530	7
585*	280	520	4
580	235	510	2,8
570	120		

Kadmiumjodid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
440	3470	350	1850
430	3070	340	1700
420	2780	330	1475
410	2600	320	750
404*	2490	310	130
400	2440	300	55
390	2310	290	15
380	2175	280	6
370	2050	270	2,5
360	1970		

Bei diesem Versuch war es nicht möglich, das Thermoelement in der Flüssigkeit zu halten, da sich dasselbe wahrscheinlich durch aufsteigende Joddämpfe veränderte. Anfangs steigt das Leitvermögen dieses Salzes mit wachsender Temperatur erst langsam an, dann rascher bis etwa 340° C., um von dort sehr langsam wieder zuzunehmen. Der Schmelzpunkt 404° C. macht sich hierbei nicht besonders bemerklich. Spuren von Leitung sind noch bis 210° C. herab zu verfolgen.

Zinkchlorid.

Temperatur	$k \cdot 10^5$	Temperatur	$k \cdot 10^5$
300	1450	260	16
290	900	250	10
280	550	240	5
270	425	230	2
262*	100		

Bei diesem Salze ist der Schmelzpunkt sehr deutlich im Leitvermögen ausgeprägt.

Zinkbromid.

Temperatur	$k \cdot 10^5$	Temperatur	$k \cdot 10^5$
460	1000	380	365
450	900	370	315
440	820	360	250
430	735	350	207
420	650	340	160
410	580	330	125
400	504	320	59
390*	430		

Das Leitvermögen geht hier entgegengesetzt dem Zinkchlorid ohne rapide Änderung durch den Schmelzpunkt hindurch. Unterhalb 320° wird das Leitvermögen bald unmessbar klein. Grätz glaubt einen etwaigen Wassergehalt bei diesen Versuchen vermieden zu haben.

Zinkjodid.

Temperatur	$k \cdot 10^5$	Temperatur	$k \cdot 10^5$
520	1660	460	1140
510	1570	450*	1050
500	1500	440	630
490	1420	430	500
480	1325	420	300
470	1240	410	30

Der Verlauf des Leitvermögens ist ähnlich wie bei Zinkchlorid. Kurz unterhalb des Schmelzpunktes beginnt die Leitung, steigt sehr

rasch in die Höhe, namentlich in der Nähe des Schmelzpunktes, um dann in der Flüssigkeit langsamer zuzunehmen.

Bleichlorid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
530	30000	420	400
520*	22500	410	160
510	17000	400	75
500	11400	390	41
490	6800	380	34
480	5300	370	25
470	4000	350	17
460	3000	320	10
450	1750	290	5,5
440	1170	250	2,5
430	750	200	0,8

Das Leitvermögen nimmt erst langsam, dann immer rascher zu, um in der Nähe des Schmelzpunktes dann sehr rasch zu wachsen. Im festen Zustande stimmen die Zahlen für das Leitvermögen nicht sehr gut überein wegen des starken Wärmeausdehnungsvermögens dieses Salzes.

Bleijodid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
400	4600	340	2100
390	4400	330	1450
385*	4200	320	1000
380	4000	310	450
370	3600	300	120
360	3000	290	6
350	2500		

Der Schmelzpunkt erscheint hier nicht als ausgezeichneter Punkt.

Kaliumnitrat.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^9$
380	8120	300	4700
370	7730	290	4000
360	7400	280	3550
350	7050	270	3500
340	6700	260	3300
336*	6500	250	2500
330	6000	240	235
320	5800	230	21
310	4900	220	3

Die Kurve geht bis etwa 260° C. von den niederen Temperaturen an stark aufwärts und steigt dann gleichmässig über den Schmelzpunkt hinaus, so dass dieser nicht als ausgezeichneter Punkt erscheint.

Kupferchlorür.

Temperatur	$k \cdot 10^5$	Temperatur	$k \cdot 10^5$
490	3725	310	1590
480	3225	300	1420
470	2675	290	1000
460	2120	280	700
450	1960	270	525
440*	1960	260	410
420	1960	250	325
400	1950	240	250
380	1925	230	210
370	1910	220	153
360	1890	210	102
350	1870	200	71
340	1820	180	30
330	1770	160	16
320	1700	140	9

Das Leitvermögen steigt von den niederen Temperaturen nicht sehr rasch bis etwa 320° C., um von da an auf eine lange Temperaturstrecke hin konstant zu bleiben, nämlich bis zum Schmelzpunkte. Im flüssigen Zustande wächst dann das Leitvermögen noch ziemlich erheblich. Die lange geradlinige Strecke des Verlaufes des Leitvermögens mit der Temperatur ist eine Eigentümlichkeit dieses Salzes.

Zinnchlorür.

Temperatur	$k \cdot 10^5$	Temperatur	$k \cdot 10^5$
350	10320	240	5500
340	10270	230	3950
330	10150	220	1825
320	10000	210	625
310	9820	200	360
300	9600	190	60
290	9320	180	35
280	8950	170	22,5
270	8370	160	12,5
260	7600	150	7,5
250*	6650	140	6,0

Das Leitvermögen des wasserfreien Salzes steigt bis 220° langsam an, dann sehr rasch, ohne dass der Schmelzpunkt ein ausgezeichneter Punkt ist.

Antimonchlorür.

Temperatur	$k \cdot 10^3$	Temperatur	$k \cdot 10^3$
210	11,28	150	9,16
200	10,73	140	8,78
190	10,58	130	8,42
180	10,26	120	8,09
170	10,05	110	7,82
160	9,51	100	7,35

Das Salz leitet sehr schlecht, auch in flüssigem Zustand bis nahe an den Siedepunkt (230°) heran, und das Leitvermögen ändert sich nur langsam mit der Temperatur.

Bei Vergleichung der Resultate seiner Untersuchung kommt Grätz zu dem Schluss, dass der Schmelzpunkt nur in wenigen Fällen ein ausgezeichneter Punkt in Rücksicht auf den Gang des Leitvermögens ist. Bei einer Reihe von Salzen tritt eine rapide Änderung des Leitvermögens schon unterhalb des Schmelzpunktes ein, und zwar bei verschiedenen ziemlich tief unterhalb desselben. Endlich bei einer dritten Reihe ist überhaupt nur eine stetige Änderung zu bemerken. Man übersieht diese Verhältnisse nach Grätz am besten, wenn man den Ausdruck $1/k\ (dk/dt)$ bildet und zeichnet. Die so erhaltenen Kurven zeigen dann sehr bestimmte Maxima an bestimmten Stellen, und zwar haben einige noch ein kleineres Nebenmaximum.

Diese Maxima zeigen sich bei folgenden Temperaturen:

Salz	Maximum 1 Grad C.	Maximum 2 Grad C.	Schmelzpunkt Grad C.
Kadmiumchlorid . .	520	—	538
Kadmiumbromid . .	572	—	585
Kadmiumjodid . .	320	—	404
Bleichlorid	420	500	520
Zinkjodid	450	—	450
Zinkchlorid	270	—	262
Kaliumnitrat . . .	245	—	336
Zinnchlorür . .	200—220	—	250
Silberbromid* . .	420	—	420
Silberchlorid* . . .	500	—	487
Silberjodid* . . .	139	—	550

Die mit Stern (*) bezeichneten Salze sind nach den Messungen von W. Kohlrausch (siehe S. 194) berechnet.

Grätz nimmt an, dass unterhalb des Schmelzpunktes der Salze bereits flüssige Moleküle in denselben vorhanden sind.

Während die Resultate der verschiedenen Beobachter in Rücksicht auf das Leitvermögen der geschmolzenen Salze im grossen und ganzen recht gut übereinstimmen, ist dies insbesondere beim Zinkchlorid (siehe S. 182, 191, 201, 221) nicht der Fall, was auch Ostwald („Lehrbuch", 2. Bd. [1], S. 717, Anm.) hervorhebt. Nachdem nun R. Lorenz gezeigt hatte, dass gerade die Eigenschaften des geschmolzenen Zinkchlorids von dem Wassergehalt dieses Körpers so sehr abhängig sind (siehe Teil I, S. 133), war es wichtig, zu untersuchen, ob die Differenz der für das Leitvermögen dieses Körpers

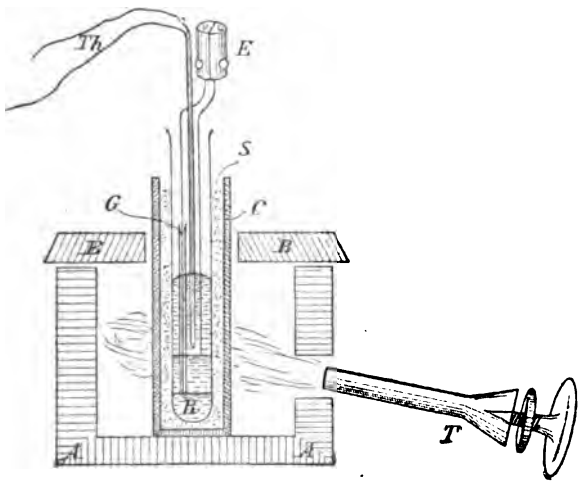


Fig. 56.

erhaltenen Werte etwa darauf beruht, dass die gemessenen Zinkchloridsorten verschieden waren. R. Lorenz und H. S. Schultze (H. S. Schultze, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 20, S. 333 [1899]) untersuchten daher (siehe Teil I, S. 136) das ganz wasserfrei hergestellte Zinkchlorid bezüglich des Leitvermögens vom Schmelzpunkte der Substanz an bis zu ihrem Siedepunkte.

Die Versuchsanordnung (Fig. 56) war die folgende: Als Gefäss zur Aufnahme des Zinkchlorids diente ein schwer schmelzbares Reagenzrohr von 2 cm Durchmesser, welches 7 cm hoch mit diesem Salze gefüllt war. Das Rohr war im ganzen 20 cm lang und tauchte bis auf 15 cm in ein Sandbad ein, das durch einen kräftigen Eisenzylinder von 4 cm innerem Durchmesser gebildet wurde. Die Erhitzung dieses Eisenzylinders geschah in einem Schamotteofen mittels eines kräftigen Teclubrenners. Nachdem das

Zinkchlorid durch Elektrolyse von seinem Wasser- und Salzsäuregehalt in demselben Rohr, in dem die Messung erfolgen sollte, befreit worden war (siehe Teil I, S. 136), wurden zunächst die Elektroden eingeführt, die bei der ersten Versuchsreihe aus Platin, später aus Silber bestanden, das sich vorzüglich bewährte. Die Anordnung der Elektroden war dieselbe wie in dem Leitfähigkeitsgefäss von Arrhenius. Sie waren kreisrund und passten genau in das Rohr hinein, die obere Elektrode hatte ein Loch, durch welches der Zuleitungsdraht der unteren Elektrode hindurchgeführt werden konnte, isoliert durch ein Glasrohr. Die Elektroden besassen eine Dicke von $^1/_2$ cm, während die Zuleitungsdrähte $1^1/_2$ mm dick waren; die letzteren waren 25 cm lang und oben, wo sie aus dem Rohre herausragten, zweimal rechtwinklig umgebogen, damit der Elektrodenhalter nach R. Lorenz („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 4, S. 359), in dem sie befestigt waren, sich nicht senkrecht über der Öffnung des Rohres befand, sondern neben ihr. Man konnte so das Thermoelement bequemer einführen.

Nachdem die Elektroden bis in die Mitte des geschmolzenen Zinkchlorids eingetaucht und so befestigt waren, wurden zunächst durch vorsichtiges Bewegen des Rohres alle Luftblasen entfernt und dann Rohr und Elektroden zusammen in den vorgewärmten, eisernen Zylinder gebracht. Der Zwischenraum wurde dann mit Sand ausgefüllt und mit der Heizung des Ofens begonnen. Sand bewährte sich hierbei besser als ein Metallbad.

Das Thermoelement tauchte bis zur oberen Elektrode in das geschmolzene Zinkchlorid ein und war vor dem Angriff der Zinknebel (siehe Teil I, S. 149 und diese Monographie S. 40) durch ein Glasrohr geschützt. Die andere Lötstelle war durch Eis auf 0° gehalten. Die Messung der Temperatur geschah mit einem empfindlichen d'Arsonval-Galvanometer. Die Genauigkeit der Messung betrug bis 500° etwa 1°, von da an aufwärts 10° für 1 mm Ausschlag der Skala. Das Thermoelement von W. C. Heraeus-Hanau und Keiser & Schmidt-Berlin war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg mit Prüfungsschein in Millivolt versehen.

Wenn das Thermoelement das Maximum der Temperatur anzeigte, das man zu erreichen wünschte, wobei durch den Siedepunkt des Zinkchlorids bei 720° eine natürliche Grenze gesetzt war, wurde der Brenner weggenommen und die Öffnung des Ofens mit einem Stückchen Schamotte verschlossen. Der hervorragende Teil des Eisenzylinders war mit Asbestpappe bedeckt; die Abkühlung erfolgte hin-

reichend langsam, um alle 10° etwa den Widerstand messen zu können. Die Messung wurde mittels Wechselstromes in der Wheatstoneschen Brücke ausgeführt und das Minimum durch das Telephon bestimmt. Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde vorher und nachher mittels $^1/_{50}$ n. *KCl*-Lösung bestimmt und aus beiden, jedesmal hinreichend gut übereinstimmenden Werten das Mittel genommen. Die Ausdehnung der Elektroden durch die hohe Temperatur brauchte nicht in Rücksicht gezogen zu werden, da eine diesbezügliche Berechnung eine Grösse ergab, die vollkommen innerhalb der Versuchsfehler fiel. Während die Widerstandsmessung sehr genau ausgeführt werden konnte, liess die Genauigkeit der Temperaturmessung zu wünschen übrig. Die Änderung der Temperatur konnte zwar in den oben angegebenen Grenzen genau beobachtet werden; diese Änderung wird aber wahrscheinlich stets etwas später eingetreten sein, als in dem Teil des Zinkchlorids zwischen den beiden Elektroden, da die Lötstelle sich oberhalb der Elektroden befand und durch ein Glasrohr geschützt war. Die Ungenauigkeit kann 5 bis 10° betragen, wie aus der Differenz der drei einzelnen Beobachtungsreihen geschlossen werden kann, die gemacht wurden.

Die Beobachtungsreihe I wurde mit Platinelektroden ausgeführt Das Maximum der Temperatur betrug 708°, das Minimum 244°. Die Elektroden waren nicht platiniert, zeigten aber im Zinkchlorid trotzdem ein gutes Minimum. Das Minimum in der $^1/_{50}$ n. *KCl* war sehr flach, wurde aber bedeutend besser durch Parallelschaltung einer passenden Kapazität zum Vergleichswiderstand.

Die Beobachtungsreihen II und III wurden mit Silberelektroden ausgeführt, die ein vorzügliches Minimum sowohl in geschmolzenem Zinkchlorid, als auch in der Kaliumchloridlösung zeigten und von den Zinknebeln weit weniger angegriffen wurden. Nr. II erstreckte sich auf das Temperaturbereich 531 bis 261°, Nr. III von 580° bis 250°.

Um zu zeigen, wie weit die drei Beobachtungsreihen übereinstimmen, sind folgende beliebig herausgegriffene Zahlen angeführt. Die erste Spalte enthält das Leitvermögen, die drei anderen die Temperatur, bei der es beobachtet wurde.

x	I. Grad	II. Grad	III. Grad
0,1500	533	528	534,5
0,0280	406	401	407,5
0,0080	351	343	356
0,0023	306	300,5	308

Bei den Beobachtungsreihen II und III konnte auch der Schmelzpunkt des angewandten Zinkchlorids beobachtet werden, da der Galvanometerausschlag des Thermoelementes sich längere Zeit konstant erhielt. Er lag einmal bei 290°, das andere Mal bei 297°, also beträchtlich höher, wie er früher angegeben worden ist.

Die Werte aus den drei Beobachtungsreihen wurden graphisch aufgetragen. Aus den Kurven wurde dann für je 10° das Leitvermögen entnommen und aus den drei Werten das Mittel gebildet. Die so erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zinkchlorid. Das Leitvermögen x ist ausgedrückt in Ohm und Centimeter.

t	x	t	x	t	x
700	0,460	530	0,147	360	0,0109
690	0,439	520	0,131	350	0,0088
680	0,4185	510	0,118	340	0,0070
670	0,399	500	0,104	330	0,0050
660	0,375	490	0,093	320	0,0038
650	0,354	480	0,0835	310	0,0029
640	0,338	470	0,0750	300	0,00186
630	0,323	460	0,0655	290	0,00087
620	0,309	450	0,0570	280	0,00048
610	0,295	440	0,0520	270	0,00022
600	0,279	430	0,0445	260	0,00011
590	0,261	420	0,0365	250	0,000026*
580	0,238	410	0,0306	240	0,000015*
570	0,214	400	0,0260	230	0,000008*
560	0,1925	390	0.0221	225	0,000006*
550	0,180	380	0,0144		
540	0,161	370	0,0138		

Die mit Stern (*) bezeichneten Werte sind sehr ungenau, da der zu messende Widerstand bereits über 10000 Ω betrug.

Das Gebiet der Eigenleitfähigkeit wurde ferner von P. Walden gelegentlich seiner Untersuchungen über anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel berührt („Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 25, S. 209, [1900] und Bd. 29, S. 371 [1902]). Es wurden von ihm untersucht: Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphoroxytrichlorid, Arsentrichlorid, Schwefeldioxydichlorid, Schwefeloxydichlorid, Schwefelchlorür, Siliciumtetrachlorid, Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid, Antimontrichlorid, Wismuttrichlorid. Die Resultate stimmen meist mit denen von Hampe und anderen überein. Das Leitvermögen des Arsentrichlorids betrug bei 33° C. also 2° über dem Schmelzpunkt der Verbindung, $1{,}53 \cdot 10^{-6}$ in reziproken Ohm und bezogen auf den Centimeterwürfel. Das Leitvermögen entspricht also in der Grössenordnung demjenigen des destillierten Wassers.

6. Anhang I.
Leitvermögen des Glases, des Porzellans und des Quarzes.

Anhangsweise soll in folgendem das Leitvermögen des Glases, des Porzellans und des Quarzes behandelt werden. Einerseits sind die Daten über das Leitvermögen dieser Substanzen, sowie die Methoden ihrer Beobachtung von Wichtigkeit, weil bei der Bestimmung des Leitvermögens geschmolzener Salze diese Substanzen als Gefässe dienen, anderseits ist die Entwicklung der Anschauungen über das Leitvermögen speziell des Glases in innigem Zusammenhang mit der allgemeinen Entwicklung der Ansichten über das Gebiet des Leitvermögens und der Elektrolyse geschmolzener oder erhitzter Substanzen überhaupt.

Glas und Quarz.

Das Leitvermögen des Glases wurde von Cavendish („Franklin exp. and obs.“, Bd. 5, S. 411) im Jahre 1774 aufgefunden. Er erhitzte die untere Biegung eines U-förmigen Rohres in einem Bade aus Eisenfeilspänen und senkte in die Schenkel beiderseits Drähte, deren Spitzen in der unteren Biegung nahe beieinander standen. Der eine war mit einem geladenen Elektroskop verbunden. Wurde der andere berührt, während das Eisenbad über 360° C. erhitzt war, so wurde das Elektroskop entladen, bei niederer Temperatur aber nicht.

Delaval (Priestley, „Geschichte der Elektrizität“, deutsch von Krunitz, S. 150 [1772]) zeigte, dass auch verschiedene Steine Leitvermögen für Reibungselektrizität aufwiesen.

Aldini (Versuche, übersetzt von Martens, Bd. 2, S. 76 [1804]) konnte die Kontraktion eines Froschpräparates dadurch erzeugen, dass er die beiden an Muskel und Nerv angelegten Metalle durch ein vor dem Lötrohr geschmolzenes Glasstückchen verband.

Ritter („Gilberts Ann. d. Phys.“, Bd. 6, S. 471) sprach dem glühenden Glase Isolationsfähigkeit zu, hingegen wurde das Leitvermögen des Glases von C. W. Pfaff („Gilberts Ann. d. Phys.“, Bd. 7, S. 240 [1801]) gelegentlich seines Versuches, die statische mit der galvanischen Elektrizität zu identifizieren, aufs neue bestätigt. Zwei Drähte (Silber und Zink) wurden in einem Glasrohr in einer Entfernung von zwei Linien angebracht. Bei mässigem Erhitzen leitete der so vorgerichtete Apparat weder die galvanische Elektrizität, noch diejenige einer schwach geladenen Leydener Flasche. Bei starkem Glühen und anfangendem Schmelzen des Glases trat jedoch für beide Elektrizitäten Leitung ein. Die Versuche von Pfaff wurden von Ritter („Gilberts

Ann. d. Phys.", Bd. 9, S. 290 [1801]) wiederholt und bestätigt, der bei dieser Gelegenheit sogleich die Frage aufwarf, ob diese Leitung eine metallische oder elektrolytische sei, ohne sie jedoch zu beantworten.

Faraday (Experimentaluntersuchungen über Elektrizität, „Ostwalds Klassiker" Nr. 87, S. 40) stellte dann im Jahre 1834 fest, dass die Leitung eine elektrolytische ist, wobei er nebenher über die Gläser den klassischen Satz aufstellt: „Viele derselben, die aus Kieselerde, Alkali und Bleioxyd gebildet sind, lassen sich für kaum mehr als blosse Lösungen der Substanzen ineinander ansehen." Man sollte nun meinen, dass hiernach bis auf die notwendigen quantitativen Messungen der entsprechenden Verhältnisse und Faktoren diese Angelegenheit im Prinzip hätte erledigt sein können. Allein es scheint, als ob sich die Physiker nicht ohne weiteres an die Anschauung Faradays, wonach das Leitvermögen des Glases ein elektrolytisches ist, gewöhnen konnten. Zahlreiche weitere Versuche wurden daher unternommen, um diese Anschauung zu erhärten.

Nach Becquerel („Compt. rend.", Bd. 38, S. 760 und 905 [1854]) beginnt das Leitvermögen des Glases bei 300° C.

Nach Buff („Ann. d. Chemie", Bd. 90, S. 257 [1854]) schon bei 200° C. Buff benutzte zu seinen Versuchen Glasgefässe von sehr geringer Wandstärke in Form von Probierröhrchen, die mit Quecksilber gefüllt waren und erhitzt wurden. Buff versuchte auch, das Leitvermögen zu bestimmen und entdeckte die Tatsache, dass sich Polarisation im Glase ausbildet. Er stellte seine Resultate über das Leitvermögen des Glases in folgender Tabelle zusammen.

Temperatur	Leitungswiderstand
200	$2582{,}0 \cdot R$
250	$158{,}3 \cdot R$
300	$16{,}8 \cdot R$
350	$11{,}8 \cdot R$
400	$8{,}4 \cdot R$

R bedeutet den Widerstand eines Silberdrahtes von 345440 m Länge bei 1,5 mm Dicke.

Die Zahlen beziehen sich auf das von ihm angewendete Gefäss, mit welchem die Messungen ausgeführt wurden. Der Rauminhalt seiner Glaswand betrug 2973 mm^3 bei einer mittleren Dicke von 0,73 mm.

Die Frage, ob das Glas elektrolytisch leitet, wurde dann von W. Beetz („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 92, S. 452 [1854]) nochmals aufgenommen. Um eine Substanz von möglichst einfacher und definierter Zusammensetzung anzuwenden, wurde ein schmales

Stäbchen Wasserglas über zwei Platinstreifen gelegt und so stark erhitzt, dass es auf denselben festschmolz. Bei stärkerer Erwärmung wurde es ein guter Leiter der Elektrizität. Beetz bemerkte hierbei ebenfalls das Auftreten der Polarisation. Für die Versuche mit gewöhnlichem Glase wurde dieses in Form dünner Röhren angewendet, in welche zwei sich nicht berührende Platindrähte angeschmolzen waren. Die verschiedenen Glassorten, welche angewandt wurden, begannen zwischen 200° und 220° C. für galvanische Ströme leitend zu werden, wobei die Drähte zugleich eine starke Polarisation annahmen. Um auch hier zu erfahren, ob elektrolytische Wirkung vorhanden sei, ordnete Beetz den Versuch mit Glas ebenso an wie denjenigen mit dem Wasserglase. Ein Glasstäbchen wurde auf zwei Platinstreifen aufgeschmolzen, so dass ein guter Kontakt mit dem Platin hergestellt war. Es wurde hierauf der Strom einer sechs bis zehnpaarigen Säule bis zu 2 Stunden auf das Stäbchen einwirken gelassen und dasselbe hierauf losgebrochen. Das Ende, welches auf dem negativen Blech gelegen war, wurde fein gerieben und mit Wasser befeuchtet. Unter sieben Versuchen fand bei zweien eine schwach basische Reaktion statt. Ein sicherer Beweis für die elektrolytische Leitung ergab sich, indem nach jedem Versuch das Stäbchen abgebrochen und durch ein frisches ersetzt wurde. Jedesmal entstand beim Erhitzen des Stabes ein Polarisationsstrom, woraus geschlossen werden kann, dass auf den Unterlagen sich Produkte der Elektrolyse abgesetzt hatten. Mit Reibungselektrizität wurden ähnliche Resultate erhalten.

Ausführlichere messende Versuche wurden dann des weiteren von Beetz („Pogg. Ann. d. Phys.“, Jubelband, S. 23 [1874]) angestellt. Er untersuchte drei verschiedene Glassorten, deren chemische Zusammensetzung bekannt war, und deren Gestalt eine möglichst genaue Berechnung der Beobachtungen gestattete. Die Untersuchung erstreckte sich auf das elektrolytische Leitvermögen dieser Gläser in der Wärme, auf die ursprüngliche Leitfähigkeit für statische Elektrizität und endlich auf deren Leitfähigkeit für Wärme. Aus den drei Glassorten I, II und III waren kreisrunde Scheiben von 67,8 mm Durchmesser geschnitten, deren Oberflächen mattgeschliffen wurden. Die mittlere Dicke der Platten l wurde mittels des Sphärometers ermittelt.

Die drei untersuchten Glassorten waren:

I. Weisses französisches Spiegelglas. Spezifisches Gewicht 2,544, Schmelzpunkt 1110° C., mittlere Dicke 1,789. Mittlere Zusammensetzung in Prozenten: Kalk 16, Tonerde 2,25, Magnesia 0,35, Eisenoxyd 0,52, Kali 3,60, Natron 9,48, Kieselsäure 67,80.

II. Grünes Flaschenglas. Spezifisches Gewicht 2,540, Schmelzpunkt 1080° C., mittlere Dicke 1,882. Mittlere Zusammensetzung in Prozenten: Kalk 12,55, Tonerde 2,48, Eisenoxyd 1,19, Mangan Spuren, Magnesia 0,55, Kali 6,53, Natron 8,68, Kieselsäure 68,02.

III. Schweres Bleiglas aus der Hütte von Merz. Spezifisches Gewicht 4,701, Schmelzpunkt 700° C., mittlere Dicke 1,728. Zusammensetzung in Prozenten: Bleioxyd 67 bis 68, Kali ungefähr 4, ausserdem nur Kieselsäure.

Ein 4 cm hoher Glaszylinder von gleichem Durchmesser wie die Platten war auf diese so aufgeschliffen, dass ein flüssigkeitsdicht schliessendes Gefäss entstand. In einem eisernen Gefässe wurde Rosesches Metall eingeschmolzen und das Glasgefäss aufgesetzt und hierauf dasselbe auch im Innern mit dem Metallgemisch gefüllt. Die Widerstände wurden mittels der Kompensationsmethode gemessen. Um die Polarisation zu vermeiden, wurde der Strom immer nur momentan geschlossen. Die erhaltenen Daten wurden auf Koordinatenpapier aufgetragen und graphisch interpoliert (Fig. 57).

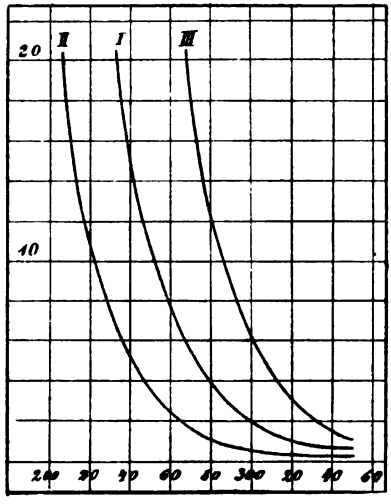


Fig. 57.

Folgende Tabelle für die Widerstände wird erhalten.

Temperatur	I.	II.	III.	
200	1093200	326000	3394800	Mill. Q. E.
250	114670	35306	366722	„
300	17746	6252	66010	„
350	3442	1341	8864	„

Weitere Beobachtungen über das Leitvermögen des Glases finden sich bei Whitehouse („Chem. News", Bd. 31, S. 265 [1875]) und ferner hat Sir W. Thomson allein („Proceed. of Roy. Soc.", Bd. 23, S. 468 [1875]), sowie in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern eine sehr wertvolle und exakte Reihe von Untersuchungen dieses Gegenstandes durchgeführt. (Siehe: Perry, „Proc. of Roy. Soc.", Bd. 23, S. 468 [1875]; Th. Gray, „Chem. News", Bd. 45, S. 27 [1882]; „Beibl. d. Phys.", Bd. 6, S. 500; Th. Gray, „Proc. of Roy. Soc.", Bd. 34, S. 199 [1882]; „Beibl. d. Phys.", Bd. 7, S. 302;

Th. Gray, A. Gray, J. J. Dobbie, „Proc. of Roy. Soc.“, Bd. 36, S. 488 [1884]; „Beibl. d. Phys.“, Bd. 9, S. 130). Diese Untersuchungsreihe bezieht sich ganz wesentlich darauf, das Leitvermögen des Glases bei gewöhnlicher und nur wenig erhöhter Temperatur in Rücksicht auf Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung zu studieren und enthält umfassende Reihen sehr sorgfältig ausgeführter Messungen sehr verschiedener Glassorten. Hierbei kam es darauf an, möglichst stark isolierende Gläser zu erhalten, welche der Konstruktion des Quadrantelektrometers zu gute kommen sollten. Für die Zwecke der vorliegenden Schrift kommen diese Messungen weniger in Betracht, es sei daher nur kurz auf dieselben hingewiesen. Nach Perry lässt sich mit steigender Temperatur das Leitvermögen l von innen und aussen mit Wasser umgebener Glaskugeln durch die Formel $l = c \cdot a^{t-b}$ darstellen, wo a, b, c Konstanten sind, (bis etwa 200° C.). Gray findet, dass bei wiederholtem Erwärmen und Wiederabkühlen das Leitvermögen des Glases zuweilen ab-, zuweilen zunimmt. Die schlechtest leitenden Glassorten waren nahezu ein Trisilikat aus Kali, Kalk und Natronsilikaten. Je grösser das spezifische Gewicht des Glases ist, desto schlechter leitete es. Besonders das Glas des Quadrantelektrometers, dessen spezifisches Gewicht = 3,172 war. Nach Primke („Dingl. Polytechn. Journ.“, Bd. 225, S. 175 [1877]), der das Glas des Quadrantelektrometers schon früher untersucht hatte, ergab dessen Analyse in Prozenten: Kieselsäure 58,77, Kali 9,28, Natron 3,77, Bleioxyd 28,18. Kalkgläser ändern ihr Leitvermögen mit der Dichte nicht so sehr, wie Bleigläser, da deren Dichte sich auch bei starker Änderung der chemischen Zusätze nur wenig ändert. Der Widerstand verschiedener Gläser (Ohm/ccm) schwankte zwischen $125 \cdot 10^9$ (Reagiergläser) und $996 \cdot 10^9$ (französisches Glas). Nach Th. und A. Gray und Dobbie steigt der Leitungswiderstand der Flintgläser mit steigendem Gehalt an Blei und mit der Dichte, hingegen sinkt er mit wachsendem Natrongehalt. So ist z. B.:

Dichte	Spezifischer Widerstand	Kieselsäure Prozent	Bleioxyd Prozent
3,141	$8400 \cdot 10^8$	47,45	40,56
2,811	$453 \cdot 10^8$	62,26	19,88

Warburg („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 21, S. 622 [1884]), der die Elektrolyse des Glases untersuchte (siehe S. 104), kommt zu dem Schlusse, dass sich an der Anode wahrscheinlich eine schlecht leitende Schicht von Kieselsäure abscheidet.

Das Leitvermögen des Glases wurde ferner von G. Foussereau („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 5, S. 375 [1885]) untersucht. Er bediente sich hierbei folgender Methode (Fig. 58).

Der Elektrolyt befand sich in einem Zylinder AA'. Der positive Pol eines Elementes wurde mit der äusseren Elektrode A verbunden. Die innere Elektrode A' kommunizierte einerseits mit einer der Armaturen eines Kondensators, anderseits mit dem oberen Quecksilber eines Lippmannschen Kapillarelektrometers. Der negative Pol der Batterie war mit dem unteren Quecksilber des Elektrometers einerseits, anderseits mit der anderen Armatur des Kondensators verbunden.

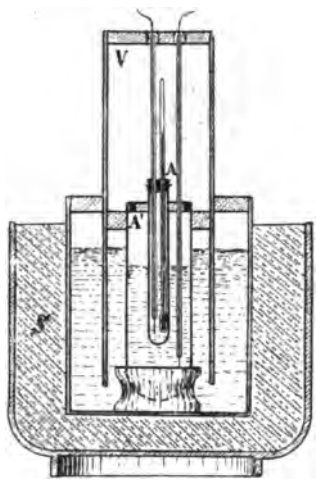


Fig. 58.

Das Gefäss AA' (siehe Fig. 58), vom Durchmesser 1 bis 2 cm, war mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen die eine Elektrode und das Thermometer hereinragte. Der zu messende Widerstand wird durch die Wand des zylindrischen Troges gebildet. Derselbe enthielt bis zu einer Höhe von 3 bis 6 cm eine leitende Flüssigkeit. Der Zylinder tauchte in ein äusseres Gefäss A' ein, welches bis zur gleichen Höhe mit derselben Flüssigkeit angefüllt war, in welche ebenfalls eine Elektrode eintauchte. Von 60^0 bis 80^0 wurde konzentrierte H_2SO_4, darüber hinaus Quecksilber verwendet.

Zur Untersuchung kamen folgende Glasarten.

1. Gewöhnliches weisses Glas, enthaltend Natron, Kalk und ein wenig Pottasche.

2. Böhmisches Glas, reich an Pottasche.

3. Bleiglas.

Die Resultate sind in nebenstehender Tabelle zusammengefasst.

Die spezifischen Widerstände lassen sich nach Foussereau in folgende Formeln zusammenfassen:

Böhmisches Glas:

$$\log W = 13{,}783\,00 - 0{,}049\,530 \cdot t + 0{,}000\,0711 \cdot t^2.$$

Gewöhnliches Glas:

$$\log W = 15{,}005\,07 - 0{,}052\,664 \cdot t + 0{,}000\,003\,73 \cdot t^2.$$

Kristallglas:

$$\log W = 19{,}223\,70 - 0{,}088\,014 \cdot t + 0{,}000\,280\,72 \cdot t^2.$$

Temperatur	Böhmisches Glas	Gewöhnliches Glas	Kristallglas
105	—	—	$11{,}6 \cdot 10^{12}$
100	—	—	16,6
90	—	—	39,6
80	—	—	98,0
70	—	—	288,0
60	—	$0{,}784 \cdot 10^{12}$	988
50	$0{,}299 \cdot 10^{12}$	2,39	3420
45	0,509	4,34	6650
40	0,811	8,46	—
30	2,20	27,4	—
20	6,62	91,0	—
10	18,6	284	—
0	59,0	990	—
— 5	109	1730	—
—10	191	3530	—
—15	330	6330	—
—17	—	7970	—

Barus („Sillim. Americ. Journ." [3], Bd. 37, S. 339 [1889]) untersuchte den Einfluss der Dehnung auf den Widerstand des Glases und fand ihn sich dabei vermindernd. Bei Belastungen der untersuchten Objekte vom Widerstande etwa 10000 Ohm mit 2, 5, 20 kg änderte sich letzterer um 0,4, 1,2, 1,4 Prozent. Temperaturgebiet der Untersuchungen 0^0 bis 360^0 C.

E. Warburg und Tegetmeier bestimmten, nachdem sie die elektrolytische Leitung im Quarze nachgewiesen hatten („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 32, S. 442 [1887]), dieses Leitvermögen bei erhöhter Temperatur („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 35, S. 455 [1888]). Dasselbe erfolgt nur in der Richtung der Hauptachse (siehe S. 104). Sie fanden den spezifischen Leitungswiderstand bezüglich Quecksilber von 0^0 für verschiedene Schweizer und brasilianische Quarze, die in natürlichem Zustande wasserhell waren, in der Richtung der Hauptachse zwischen 2 und $7 \cdot 10^{11}$ bei 224^0 und Potentialdifferenzen von 200 bis 300 Volt per Millimeter. Ein sehr dunkler Rauchquarz, unter ähnlichen Bedingungen wie die anderen Quarze untersucht, zeigte einen ungleich höheren Widerstand, nämlich von $1200 \cdot 10^{11}$.

Eine Platte aus diesem Rauchquarz wurde 24 Stunden lang einer Temperatur von 300^0 ausgesetzt und wurde hierdurch vollständig entfärbt. Aufs neue untersucht, zeigte die Platte zuerst denselben hohen Widerstand wie zuvor, allein derselbe nahm ziemlich

schnell unter der Wirkung des Stromes ab und war in 38 Stunden auf $80 \cdot 10^{11}$ gesunken.

W. H. Schultze („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 31, S. 661 [1889]) verglich das Leitvermögen des Glases mit demjenigen des Glimmers nach den Methoden von Warburg. Er fand es ebenfalls elektrolytisch und erheblich kleiner als dasjenige des Glases. Für Glimmer ergab sich ein spezifisches Leitvermögen von $\varkappa = 1 \cdot 10^{-15}$ bis $12 \cdot 10^{-15}$ pro Kubikcentimeter, während er für Glas ein Maximum $\varkappa = 196 \cdot 10^{-15}$ fand.

F. Tegetmeier („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 41, S. 18 [1890]) setzte die Versuche von Warburg und von Warburg und Tegetmeier über Leitvermögen und die Elektrolyse von Quarz und Glas fort. Nachdem erwiesen war, dass bei der Elektrolyse einer senkrecht zur Hauptachse geschnittenen Platte von Bergkristall, wenn Natriumamalgam die Anode bildet, Natrium nach Massgabe des Faradayschen Gesetzes durch die Platte hindurchwandert (siehe S. 104), folgte, dass im Bergkristall Natrium oder ein durch Natrium ersetzbares Metall vorhanden sein muss, und in der Tat ergab die Analyse des zu diesen Versuchen benutzten Materials die Anwesenheit von Alkalimetall. Um nun die Ansicht von Warburg und Tegetmeier, dass das Alkalimetall im Bergkristall in Gestalt einer festen Lösung von Natriumsilikat enthalten sei, zu stützen, führte Tegetmeier eine Reihe von Analysen mit verschiedenen Bergkristallsorten aus, die in der Tat stets die Anwesenheit von Alkalimetall ergaben.

Die Deutung des Leitvermögens des Glases und Bergkristalles als eines elektrolytischen, wie sie von Warburg und Tegetmeier gegeben wurde, ist jedoch merkwürdigerweise nicht unwidersprochen geblieben. J. Curie gibt in seiner Arbeit „Experimentaluntersuchungen über die Leitfähigkeit der Dielektrika („Lum. electr.", Bd. 28, S. 221, 255, 318 [1888]) eine andere Erklärung. Curie beobachtete, wie dies schon Warburg getan hat, die bedeutende Widerstandszunahme senkrecht zur Hauptachse geschnittener Bergkristalle beim Durchgang des elektrischen Stromes in dem Fall, dass eine Belegung von Goldblatt, Stanniol oder auch reines Quecksilber die positive Elektrode bildete. Ferner ergab eine Reihe von Versuchen, die Curie mit solchen Platten anstellte, das Resultat, dass sowohl die Höhe der Temperatur als auch die Dauer des Erhitzens von wesentlichem Einfluss auf das elektrische Leitvermögen der Platten war. Eine Widerstandszunahme zeigten dieselben schon dann, wenn sie eine Zeit lang bei einer Temperatur von 200^0 erwärmt wurden. Auf helle Weissglut erhitzter Bergkristall zeigte

nach dem Abkühlen nur noch Spuren von Leitung. Curie erklärt diese Eigentümlichkeiten dadurch, dass er annimmt, es sei Wasser oder eine wässerige Lösung eines Salzes im Bergkristall enthalten, und zwar in Röhren oder Kanälen, die mit der kristallographischen Hauptachse parallel laufen. Der Durchmesser dieser Kanäle, die weder durch das Mikroskop noch durch andere Hilfsmittel nachzuweisen sind, müsste von der Grössenordnung der Moleküle sein.

Dass der im Bergkristall enthaltene Elektrolyt eine wässerige Lösung sei, nimmt auch J. Beckenkamp („Zeitschr. f. Kristallographie", Bd. 15, S. 511 [1889]) an. Er denkt sich, dass diese Lösung in äusserst feiner, gleichmässiger Verteilung etwa intramolekular die ganze Quarzmasse durchdringt. Auch für das Glas scheint ihm diese Deutung der Tatsachen wahrscheinlicher, als die Annahme einer grösseren Menge von Natriumsilikat, wie dies Warburg und Tegetmeier voraussetzten.

Tegetmeier (l. c., siehe S. 236) unterwarf diese Ansichten einer Prüfung, indem er nunmehr die Einwanderung von Lithium in die Gläser und Quarze durch Elektrolyse nachwies (siehe Faradaysches Gesetz, S. 104). Bei diesen Versuchen mass er auch die Widerstandsverhältnisse dieser Substanzen. Der Widerstand der untersuchten Platten änderte sich, wenn Lithiumamalgam die Anode bildete, nur wenig und nahm ebenso, wie der Widerstand von Quarzplatten, bei denen sich Natriumamalgam an der Anode befand, nach einiger Zeit einen konstanten Wert an. Diese Erscheinung ist stets ein sicherer Beweis dafür, dass das an der Anode befindliche Metall im Bergkristall elektrolytisch wandert. Bei Anwendung von Kaliumamalgam findet hingegen eine bedeutende Widerstandszunahme der Platten statt und schliesslich ein fast gänzliches Verschwinden des Stromes. Dies zeigen folgende Versuche.

Versuch mit Natriumamalgam an der Anode.

	Dicke der Platten in Millimetern	Temperatur in Grad C.	Widerstand in Siemenseinheiten 15 Minuten nach Stromschluss	Dauer des Versuches in Stunden	Widerstand der Platten in Siemenseinheiten nach dieser Zeit
Glas . .	2,24	225	$2{,}11 \cdot 10^6$	26	$2{,}09 \cdot 10^6$
Quarz . .	1,4	166	$21{,}4 \cdot 10^6$	30	$17{,}7 \cdot 10^6$

Versuch mit Kaliumamalgam an der Anode.

	Dicke der Platten in Millimetern	Temperatur in Grad C.	Widerstand in Siemenseinheiten 15 Minuten nach Stromschluss	Dauer des Versuches in Stunden	Widerstand der Platten in Siemenseinheiten nach dieser Zeit
Glas . .	1,2	230	$2{,}8 \cdot 10^6$	21	$34{,}2 \cdot 10^6$
Quarz . .	1,46	226	$6{,}6 \cdot 10^6$	14	$72{,}0 \cdot 10^6$

Bei diesen Versuchen konnte aber Kalium im kathodischen Quecksilber nicht nachgewiesen werden, während Lithium nachgewiesen werden konnte. Bei den Versuchen bildet sich Lithiumglas, welches durch seine schneeweisse Farbe dem Auge sichtbar wird, so dass man den Verlauf der Einwanderung des Lithiums verfolgen kann. In folgendem sind einige Widerstandsmessungen für Quarz- und Glasplatten angeführt, bei welchen sich Lithiumamalgam an der Anode befand.

Versuch mit Lithiumamalgam an der Anode.

	Dicke der Platten in Millimetern	Temperatur in Grad C.	Widerstand in Siemenseipheiten 15 Minuten nach Stromschluss	Dauer des Versuches	Widerstand der Platten in Siemenseinheiten nach dieser Zeit
Glas . .	1,0	255	$1{,}7 \cdot 10^6$	10 Tage	$3{,}66 \cdot 10^6$
Quarz . .	1,3	177	$5{,}17 \cdot 10^6$	20 Stunden	$7{,}3 \cdot 10^6$

Eine Zunahme des Widerstandes von Quarz und Glasplatten fand stets statt, wenn Lithium in die betreffenden Platten elektrolytisch eingeführt wurde. Es scheint also, dass Lithiumglas etwas schlechter leitet als Natriumglas. Die spezifischen Widerstände, die bei den verschiedenen Glassorten bei 220° C. zwischen $1{,}2 \cdot 10^{11}$ und $5 \cdot 10^{11}$ schwankten, änderten sich nicht infolge des Durchwanderns des Natriums. Zur Beantwortung der Frage, ob eine wässerige Lösung im Glase oder im Bergkristall vorhanden ist, welche leitet, wurde aus einem wasserklaren Bergkristall ein Würfel geschnitten und sämtliche Flächen desselben poliert. Es wurden nun mit diesem Würfel eine Reihe äusserst sorgfältiger Wägungen bei gewöhnlicher Temperatur und nachdem der Würfel auf 300° erhitzt worden war, ausgeführt, welche beweisen, dass der Würfel sein Gewicht durch Erhitzen auf 300° nicht veränderte. Es ist ferner anzunehmen, dass, wenn im Bergkristall sich Kanäle mit wässeriger Lösung parallel der Hauptachse befinden, sich senkrecht zur Hauptachse geschnittene Platten beim Einlegen in Fuchsinlösung färben würden, was nicht der Fall ist. Des weiteren wurden Platten im Muffelofen in kleinen Tiegeln aus feuerfestem Ton in Sand eingebettet und letztere nebst Schmelzproben von Gold, Kupfer, Nickel und Platin in Graphittiegeln 12 Tage lang den verschiedensten Temperaturen ausgesetzt. Die Temperaturen des in einer Fabrik befindlichen Ofens betrugen an den verschiedenen Stellen, an die der Tiegel gesetzt wurde, zwischen 1000 und 1600°, wobei das Platin zusammenschweisste. Die in den Tiegeln enthaltenen Platten waren, trotzdem sehr langsam angeheizt

und abgekühlt wurde, grösstenteils zersprungen, doch reichten die Bruchstücke aus, um Widerstandsmessungen vornehmen zu können. Die Ursache des Zerspringens liegt nach Le Chatelier („Compt. rend.", Bd. 108, S. 1046 [1889]; Bd. 190, S. 264 [1890]; Bd. 110, S. 399 [1890]) in der bedeutenden Ausdehnung, die der Bergkristall bei einer Temperatur von 570° erleidet. Die Widerstandsmessungen ergaben, dass die hohe Temperatur keinen wesentlichen Einfluss auf das Leitvermögen des Bergkristalles ausgeübt hatte. Um zu beweisen, dass nicht eine Wiederaufnahme von Wasser nach dem Erkalten stattgefunden hatte, wurden aus einem Bergkristall zwei gleich grosse Platten geschnitten. Eine der Platten wurde mit Natriumamalgam an der Anode in den elektrolytischen Apparat eingesetzt und der Widerstand bei 230° bestimmt. Die andere Platte wurde ohne Natriumamalgam auf 300° erhitzt, eine wesentliche Verschiedenheit des Widerstandes der beiden Platten trat hierbei nicht auf. Tegetmeier geht hierauf dazu über, eine Überschlagsrechnung anzustellen, wie viel Wasser in den Gläsern vorhanden sein müsste, um nach den elektrolytischen Versuchen die Lösung des Natriumsilikates zu erklären, und findet hierbei eine Menge, die nach der Darstellungsmethode der Gläser auf feuerflüssigem Wege als unwahrscheinlich gross sich ergibt. Ferner fand Tegetmeier den elektrischen Leitungswiderstand des Quarzes in der Richtung seiner Hauptachse nicht sehr verschieden von demjenigen des Glases. Nach den Analysen beträgt die im Bergkristall enthaltene, leitende Substanz nur $^1/_{1240}$ bis $^1/_{3300}$ seines Gewichts. Würde der Bergkristall durch glasartige, in der Richtung seiner Hauptachse ihn durchziehende Fäden leiten, so müsste sein spezifischer Leitungswiderstand 1240 bis 3300mal grösser, als der des Glases sein, was nach den Versuchen nicht der Fall ist, oder die glasartige leitende Substanz der Fäden müsste ein Leitvermögen haben beinahe 1000mal grösser als das der bekannten Gläser. Aus diesem Grunde kommt Tegetmeier zu der Ansicht, dass der Bergkristall in der Richtung seiner Achse als homogener Körper leitet, und dass die leitende Substanz, welche in ihm in grosser Verdünnung enthalten ist, an der Kristallstruktur teilnimmt und in ihm ein viel grösseres molekulares Leitvermögen besitzt als im Glase.

Porzellan.

Das Leitvermögen des Porzellans wurde von Foussereau nach derselben Methode bestimmt, nach der er das Leitvermögen des Glases gemessen hatte (l. c., siehe S. 234), seine Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Spezifischer Widerstand des Porzellans.	
210	$0{,}00651 \cdot 10^{12}$
200	0,0134
190	0,0255
180	0,0521
170	0,115
160	0,212
150	0,416
140	0,781
130	1,61
120	3,44
110	7,47
100	16,1
90	38,5
80	93,6
70	224
60	751
50	2150

$$\log W = 17{,}73408 - 0{,}051969 \cdot t + 0{,}000072133 \cdot t^2.$$

In einer weiteren Arbeit untersuchte L. Poincaré („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 21, S. 328 [1890]) das Leitvermögen des Porzellans noch einmal. Die Versuchsanordnung war folgende (Fig. 59).

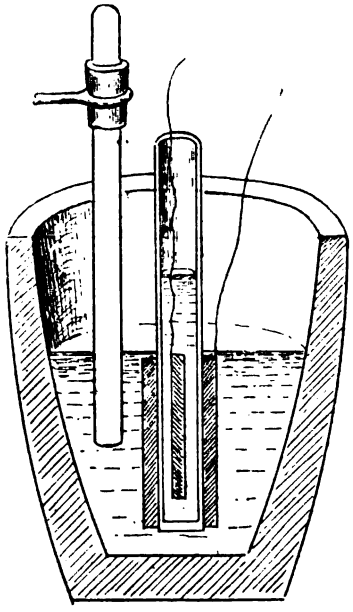


Fig. 59.

Ein einseitig geschlossenes zylindrisches Rohr, das mit geschmolzenem Salz gefüllt ist, taucht in einen mit dem gleichen geschmolzenen Salz gefüllten Tiegel. Zwei Silberelektroden führen den Strom zu, die eine von innen, die andere von aussen. Zwei andere Elektroden dienen dazu, die Potentialdifferenz an verschiedenen Stellen des Rohres zu ermitteln.

Die Resulate sind in folgender Tabelle wiedergegeben, sie beziehen sich auf Porzellan von Bayeux. Die absoluten Werte wurden aus der Formel erhalten:

$$L_t = \frac{\ln \frac{r_e}{r_i}}{2 \pi h \cdot Wt}.$$

Es bedeutet:

W_t = gemessener Widerstand bei der Temperatur t C.

r_e = mittlerer äusserer Radius.

r_i = innerer Radius.

h = Höhe des stromdurchflossenen Zylinders.

$h = 6{,}2$ cm; $r_e = 0{,}97$ cm; $r_i = 0{,}65$ cm.

$\frac{r_e}{r_i} = 1{,}492$ log vulg $\frac{r_e}{r_i} = 0{,}1733$ log nat $= 0{,}3987$.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	berechnet
400	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$	$8{,}6 \cdot 10^{-6}$
450	11,2	12,0
500	14,9	15,5
550	18,2	19,0
600	23,0	22,6
650	26,5	26,2
700	28,9	29,9
750	33,0	33,7
800	39,8	37,5
850	43,8	41,4
900	50,2	45,4

Die berechneten Werte wurden nach der Formel erhalten:

$$L = (0{,}0573 \cdot t + 0{,}0000125 \cdot t^2 - 16{,}30) \cdot 10^{-6}.$$

Diese Formel gilt jedoch nur zwischen 500° und 800° C.

7. Anhang II.

Verschiedene Literaturangaben über das Leitvermögen von Oxyden, Sulfiden und Seleniden.

Im folgenden sei noch eine Reihe von Literaturstellen wiedergegeben, welche meist eine Berücksichtigung in diesem Buche nicht erfahren haben, weil sie sich fast durchweg auf feste (kalte oder erhitzte) Substanzen beziehen. Dieselben ergänzen die in dem Buche hierüber gemachten Angaben. Auf Vollständigkeit sind die folgenden Zitate nicht kontrolliert worden, doch dürften die wesentlichsten Arbeiten darunter sein.

Oxyde.

1801. H. Davy, „Journ. of the Roy. Inst.“, S. 53 (1802).

1833. Faraday, „Phil. Trans.“, S. 507 (1833); „Ostwalds Klassiker“ Nr. 86, IV. Reihe.

1838. Munck af Rosenschöld, „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 43, S. 193 u. 440.
1861. Lapschin und Tichanowitsch, „Bull. Acad. Petersb.“, Bd. 4.
1875. du Moncel, „Compt. rend.“, Bd. 81, S. 514.
1876. Beetz, „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 158, S. 653.
1878. Bleekrode, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 3, S. 161.
1878. F. Braun, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 4, S. 476.
1883. F. Braun, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 19, S. 340.
1887. Warburg und Tegetmeier, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 32, S. 447.
1888. Warburg und Tegetmeier, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 35, S. 455.
1898. F. Beijerinck, „Jahrb. d. Mineral.“ (1897/98), Beil. Bd. 11, S. 403; „Beibl.“ Bd. 22, S. 328 (1898).
1891. J. Rosenthal, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 43, S. 700.
1899. Burnie und Lee, „The Electrician“, Bd. 43, S. 75.
1899. Nernst, „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 6, S. 41.
1900. Nernst und Reynolds, „Göttinger Nachrichten“, Bd. 3, S. 328.
1900. Nernst und Wild, „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 373.
1900. F. Streintz, „Drudes Ann. d. Phys.“; Bd. 3, S. 1.
1901. F. Streintz, „Wiener Akademie-Ber.“ (1901), S. 171; „Beibl.“, Bd. 26, S. 1080 (1902).
1902. Bose, „Drudes Ann. d. Phys.“, Bd. 9, S. 164 (1902).
1902. F. Streintz, „Beibl.“, Bd. 27, S. 570 u. 571 (1902); „Phys. Zeitschr.“, Bd. 4, S. 106 (1902).

Sulfide.

1833. Faraday, „Exp. Res.“ § 433; „Ostwalds Klassiker“ Nr. 86, IV. Reihe.
1838. Munck af Rosenschöld, „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 43, S. 193 u. 240.
1847. G. Karsten, „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 71, S. 239.
1851. Hittorf, „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 84, S. 1.
1867. Riess, „Reibungselektrizität“, Bd. 1, S. 34; „Abhandlungen“, Bd. 1, S. 1.
1874. F. Braun, „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 153, S. 556.
1875. Du Moncel, „Compt. rend.“, Bd. 81, S. 514.
1875. Dufet, „Compt. rend.“, Bd. 81, S. 628.
1877. F. Braun, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 1, S. 95.
1878. F. Braun, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 4, S. 476.

1881. H. Meyer, „Beibl.“, Bd. 5, S. 199 (1881).
1882. W. Kohlrausch, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 17, S. 149.
1883. H. Meyer, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 19, S. 70.
1883. F. Braun, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 19, S. 340.
1885. Shelford Bidwell, „Phil. Mag.“ [5], Bd. 20, S. 322; „Nature“, Bd. 32, S. 345; „Beibl.“, Bd. 9, S. 793 (1885).
1885. Silvanus Thompson, „Nature“, Bd. 32, S. 366; „Beibl.“, Bd. 9, S. 747 (1885).
1886. Silvanus Thompson, „Lum. électr.“, Bd. 22, S. 621; „Beibl.“, Bd. 11, S. 722 (1887).
1887. Bäckström, „Oefvers. K. Vet. Akad. Handl. 1887“, S. 343; „Beibl.“, Bd. 11, S. 787 (1887).
1888. Bäckström, „Oefvers. K. Vet. Acad. Handl. 1888“, S. 533; „Beibl.“, Bd. 13, S. 172 (1889).
1888. Gladstone und Hibbert, „Lum. électr.“, Bd. 30, S. 538; „Beibl.“, Bd. 13, S. 237 (1889).
1888. Bellati und Lussana, „Atti del R. Ist. Venet.“ [6], Bd. 6, S. 19; „Beibl.“, Bd. 13, S. 21 (1889).
1890. Mercadier und Chaperon, „Journ. de Phys.“ [2], Bd. 9, S. 336; „Beibl.“, Bd. 14, S. 1005 (1890).
1897. F. Beijerinck, „Jahrb. d. Mineral.“ (1897/98), Beil. Bd. 11, S. 403; „Beibl.“, Bd. 22, S. 328 (1898).
1900. F. Streintz, „Drudes Ann. d. Phys.“, Bd. 3, S. 1.
1901. F. Streintz, „Wiener Akademie-Berichte“, S. 171 (1901); „Beibl.“, Bd. 26, S. 1080 (1902).
1902. J. Guinchant, „Compt. rend.“, Bd. 134, S. 1224.
1902. F. Streintz, „Beibl.“, Bd. 27, S. 570 u. 571 (1902); „Phys. Zeitschr.“, Bd. 4, S. 106 (1902).
1903. F. Streintz, „Sammlung elektrotechn. Vorträge“, Bd. 4, Heft 3, S. 95.

Selenide.

1851. Hittorf, „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 84, S. 1.
1888. Bellati und Lussana, „Atti del R. Ist. Venet.“ [6], Bd. 6, S. 16; „Beibl.“, Bd. 12, S. 268 (1888).

Autoren-Register.

Ein Stern (*) hinter der Seitenzahl bedeutet, dass an dieser Stelle mit dem Autorennamen gleichzeitig ein Literaturnachweis verbunden ist.

Abegg 64 (*). 65. 70 (*). 71. 72.
— und Immerwahr 68 (*).
Aldini 229 (*).
Andrews 176 (*).
Appelberg, siehe Lorenz
Arrhenius 68. 156. 177 (*). 226.
Auerbach, siehe Lorenz.
Ayrton 176 (*).

Bäckström 243 (*).
Balard 165 (*).
Barus 235 (*).
Baudin 212.
Baur 69 (*).
Beckenkamp 237 (*).
Becquerel 230 (*).
Beetz 165 (*). 170 (*). 171. 172 (*). 175 (*). 194. 230 (*). 231 (*). 242 (*).
Beijerinck 242 (*). 243 (*).
Beketoff 63.
Bellati und Lussana 243 (*).
van Bemmelen 69.
Berl, siehe Lorenz.
Berthelot 55.
Berzelius 183.
Bidwell 243 (*).
Bleekrode 242 (*).
Borchers 8 (*). 13. 59 (*).
— und Stockem 61 (*).
Bose 242 (*).
Bouty, siehe Poincaré.
Braun, F. 186 (*). 188. 190. 192. 193. 194. 242 (*). 243 (*).
Bredig 42 (*). 46 (*). 52 (*). 53 (*).
Brown 177 (*).
Buff 230 (*).
Bunsen 7 (*). 27 (*). 28. 34. 36.
Bunsen und Kirchhoff 55. 57 (*). 58.
— — Matthiessen 35.
— — Setterberg 58 (*).
Burnie und Lee 242 (*).

Castner 8.
Cavendish 229 (*).
Chaperon, siehe Mercadier.
Le Chatelier 15. 212. 239 (*).
Clark, J. W. 176 (*).
Clémandot, siehe Frémy.
Coehn, A. 44 (*).
Collins, E., siehe Richards, Th. W.
Curie 236 (*). 237.

Darling 8.
Davy 56 (*). 57. 164 (*). 182 (*). 241 (*).
Delaval 229 (*).
Diehl 62 (*). 63.
Dobbie 233 (*).
Donnan 52 (*).
Dufet 242 (*).

Ebell 47 (*). 48. 49. 50.
Ebelmen 218 (*).
Eder 64.
Emich 55.
Emszt, K. 65 (*).

Faraday 1 (*). 2. 3. 4. 5. 6. 7. 12. 23 24. 25. 34. 35. 36. 37. 52 (*). 81. 91. 128. 129. 159. 166. 169. 170. 171. 172. 174. 175. 182 (*). 183. 184. 186. 230 (*). 236. 241 (*). 242 (*).
Fausti, siehe Lorenz.
Fischer und Penzoldt 55.
Foussereau 180 (*). 198 (*). 199. 201. 202. 203. 204. 208. 234 (*). 239 (*).

Frémy 172 (*).
— und Clémandot 48 (*).
Fuchs 198 (*).

Geipert, siehe Haber.
Giesel 71.
— und Schmidt, G. C. 72.
Gladstone und Hibbert 243 (*).
Goldstein 70 (*). 71 (*).
Grabau 8 (*).
Grätz 176 (*). 177. 219 (*). 224. 225.
Gray, A. 233 (*).
—, Th. 232 (*). 233.
Gross 176 (*).
Grotrian 194.
Grünauer, siehe Lorenz.
Guébhardt 65.
Guinchant 243 (*).
Guntz 8 (*). 60 (*). 62 (*). 66 (*).

Haber 8. 9.
— und Geipert 8 (*).
— — Tolloczko 62 (*).
Hammerschmidt 8 (*).
Hampe 62 (*). 63 (*). 184 (*). 228.
Hardy 52 (*).
Hautefeuille 48 (*). 49.
Heimrod, siehe Richards, Th. W.
Helfenstein, siehe Lorenz.
Helmholtz 36 (*). 37.
Hibbert, siehe Gladstone.
Hittorf 161. 166 (*). 167. 169 (*). 170. 179. 198. 243 (*)
Hofer, siehe Muthmann.
Horsford 188.

Jatschewsky 50 (*).

Immerwahr, siehe Abegg.
Inglis 165.

Karsten 243 (*).
Keiser & Schmidt 15. 226.
Kirchhoff 173.
—, siehe auch Bunsen.
Klockmann 61.
Kohlrausch, F. 194.
—, W. 194 (*). 195. 197. 198. 224. 243 (*).

Lapschin und Tichanowitsch 175 (*). 242 (*).
Lea, C. 69 (*).
Lee, siehe Burnie.
Lehmann, O. 143 (*). 146. 147. 148 (*). 149. 150 (*).
Linder und Picton 52.
Lippmann 67. 198. 234.
Lobry de Bruyn 52 (*).
Lorenz, R. 6. 9. 33. 40 (*). 44 (*). 46. 59 (*). 64 (*). 78 (*). 109. 111 (*). 138. 225. 226 (*).
— und Appelberg 14 (*). 31. 123 (*). 125 (*). 129 (*). 138.
— — Auerbach 14 (*). 22. 42 (*). 82 (*). 101. 124 (*).
— — Berl 43.
— — Fausti 159 (*).
— — Grünauer 31 (*). 43 (*). 119 (*). 126. 127 (*).
— — Helfenstein 14 (*). 19. 22. 29. 73. 92 (*). 159.
— — Schultze, H. S. 19 (*). 44 (*). 45. 70 (*). 225 (*).
— — Wilsmore 43.
Luggin 68 (*).
Lüppo-Cramer 67 (*).
Lussana, siehe Bellati.
Luther 68 (*).

Matteucci 186 (*).
Matthiessen, siehe Bunsen.
Maxwell 46.
Mercadier und Chaperon 243 (*).
Meyer, H. 243 (*).
—, V., und Biltz 80.
Miller, L., siehe Ostwald.
Du Moncel 242 (*).
Müller, W. 47 (*).
Munck of Rosenschöld 242 (*)
Muthmann, Hofer und Weiss 8 (*).

Nernst 36. 46 (*). 79. 173 (*). 174. 242 (*).
— und Reynolds 242 (*).
— — Riesenfeld 156 (*).
— — Wild 242 (*).

Ohm 164 (*).
Ostwald 6 (*). 225 (*).
— und L. Miller 98 (*).
Öttel 8 (*).

Penzoldt, siehe Fischer.
Perry 232 (*). 233.

Pettenkofer 47 (*). 49.
Pfaff 229 (*).
Picton, siehe Linder.
Plato, siehe Ruff.
Poggendorff 104.
Poincaré 208 (*). 209. 210. 211. 212. 213. 215. 216. 217. 218. 240 (*).
— und Bouty 204 (*). 206. 207. 208. 209. 217.
Poiseuille 201. 202.
Priestley 229 (*).
Primke 233 (*).

Quincke, F. 9 (*).
—, G. 192 (*). 193 (*).

Reynolds, siehe Nernst.
Richards, Th. W. 5 (*).
— — —, Collins und Heimrod 109 (*).
— — — und Heimrod 109 (*). 110.
— — — und Stull 109 (*). 110.
Richarz, F. 36.
Riesenfeld, siehe Nernst.
Riess 242 (*).
Ritter 229 (*).
Rodwell 197 (*).
Rogers 8 (*).
Rose 58 (*). 232.
Rosenthal, J., siehe Wiedemann, E.
Le Roy 165 (*).
Ruff und Plato 61 (*).

Schmidt, G. C., siehe Giesel und Wiedemann, E.
Schuller 17 (*).
Schultze, H S., siehe Lorenz.
—, W. H. 236 (*).
Setterberg, siehe Bunsen.
Siedentopf und Zsigmondy 54 (*).
—, siehe auch Zsigmondy.
Siemens 165 (*).
Spring 177 (*).
Stockem 59 (*). 61 (*).
—, siehe auch Borchers.
Streintz 242 (*). 243 (*).
Stull, siehe Richards, Th. W.

Tegetmeier 108 (*). 155 (*). 236 (*). 237 (*). 239.
—, siehe auch Warburg.
Thompson, S. P. 176 (*). 243 (*).
Thomson, W. 232 (*).
Tichanowitsch, siehe Lapschin.
Tolloczko, siehe Haber.
Tyndall 43 (*). 54.

Vogel 65 (*). 66.

Walden 228 (*).
Warburg 104 (*). 154 (*). 233 (*).
— und Tegetmeier 106 (*). 107. 108. 155 (*). 156. 235 (*). 236. 237. 242 (*).
Waterhouse 67 (*).
Weiss, siehe Muthmann.
Whitehouse 232 (*).
Wiedemann, E. 175 (*). 176.
— — und Rosenthal 177 (*). 242 (*).
— — und Schmidt, G. C. 70 (*).
—, G. 193 (*). 194.
Wild, siehe Nernst.
Wilsmore, siehe Lorenz.
Winkelmann 47 (*).
Wöhler 48 (*). 49.

Zeiss 53.
Zsigmondy 47. 50 (*). 51 (*). 52 (*). 54 (*).
— und Siedentopf 52 (*). 53. 55.
—, siehe auch Siedentopf.

Sachregister.

Absorptionsverbindungen 69.
Ackerprozess, Stromausbeute 8.
Äquivalent, elektrolytisches, Bestimmung durch Faraday 1.
— —, mathematische Formulierung 5.
— — und Stromausbeute 5.
— —, Zahlenwert 5.
Ätznatron, Stromausbeute 8.
Alkalisubchloride 71.
Alkaliverbindungen, Stromausbeute 7.
Allotrope Modifikation und Leitvermögen 164.
Aluminium, Stromausbeute bei der Darstellung 9.
Aluminiumbromid, Leitvermögen 185.
Aluminiumchlorid, Leitvermögen 185.
Aluminiummethyl, Leitvermögen 175.
Aluminiumnitrat, Leitvermögen 199.
Aluminiumsubfluorid 62.
Ammoniumnitrat, Leitvermögen 182. 200. 213. 216.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
—, Leitvermögen und Reibungskoëffizient 203.
—, Mischung mit Natriumnitrat und Kaliumnitrat, Leitvermögen 182. 199. 201.
—, Mischung mit Natriumnitrat und Kaliumnitrat, Leitvermögen und Reibungskoëffizient 203.
Anionen, komplexe in geschmolzenen Salzen 161.
Anode, Stromausbeute und Stromverlust 81.
Antimonbromid, Leitvermögen 185.
Antimonchloride, Leitvermögen 175. 183. 185. 224.
Antimonjodide, Leitvermögen 185.
Antimonoxyde, Leitvermögen 183.
Antimonsulfid, Leitvermögen 184.
Apparate. Allgemeine Systematisierung und Charakteristik der typischen Formen. Zylindertrog, Schalentrog, V-Rohr 11. 12.
— von Abegg, R., zur Bestimmung der frei werdenden Halogenmenge bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen 70.
— von Arrhenius zur Bestimmung des Leitvermögens 117. 226.
— von Beetz zur Bestimmung des Leitvermögens von Glas 230. 231.
— von Borchers zur Elektrolyse des geschmolzenen Natriumchlorids 13.
— von Braun, F., zur Bestimmung des Leitvermögens 186. 187.
— von Brown zur Bestimmung des Leitvermögens 177.
— von Buff zur Bestimmung des Leitvermögens von Glas 230.
— von Bunsen zur Darstellung der Alkalimetalle 57.
— von Cavendish zur Bestimmung des Leitvermögens von Glas 229.
— von Faraday zur Bestimmung der Äquivalente 2. 3. 4. 5.
— von Faraday zur Bestimmung des Leitvermögens 183.
— von Foussereau zur Bestimmung der inneren Reibung 201. 202.
— von Foussereau zur Bestimmung des Leitvermögens 198.
— von Foussereau zur Bestimmung des Leitvermögens von Glas und Porzellan 234. 239.
— von Grätz zur Bestimmung des Leitvermögens 219.
— von Kohlrausch, W., zur Bestimmung des Leitvermögens 176. 194. 195.

Apparate von Lehmann, O., zur Bestimmung der Wanderung der Ionen 150.
— von Lehmann, O., zur mikroskopischen Untersuchung der Elektlyse 143. 144. 148.
— von Lorenz, Hacken zum Entfernen der Reguli 19.
— von Lorenz, Ofen zur Aufnahme des V-Rohres 13.
— von Lorenz zum Nachweis des Faradayschen Gesetzes an der Kathode, sogen. „Kapselapparat" 93. 98. 99. 100.
— von Lorenz zum Nachweis des Faradayschen Gesetzes an der Anode 101. 102.
— von Lorenz zum Nachweis des Faradayschen Gesetzes an der Kathode, sogen. „Tonzellenapparat" 100. 101.
— von Lorenz zur Bestimmung des Leitvermögens 225. 226.
— von Lorenz zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Stromausbeute und Stromdichte 131. 136.
— von Lorenz zur Bestimmung der Stromausbeute an der Anode 82. 83
— von Lorenz zur Bestimmung der Stromausbeute an der Kathode 14. 15. 30. 31.
— von Lorenz zur Bestimmung der Überführungszahl 159. 160.
— von Lorenz zur Bestimmung des „Diffusionsverlustes" und der „Löslichkeit" von Metallen 73. 74. 75.
— von Lorenz zur Demonstration der Metallnebel 40. 45.
— von Lorenz zur fraktionierten Elektrolyse 111. 112. 117. 118. 119. 120. 125.
— von Matteucci zur Bestimmung des Leitvermögens 186.
— von Nernst und Riesenfeld zur Demonstration der Erscheinungen an Grenzflächen 157.
— von Ostwald und Lash Miller, Zylindertrog mit „Kapselvorrichtung" 98.
Apparate von Pfaff zur Bestimmung des Leitvermögens von Glas 229.
— von Poincaré zur Bestimmung des Leitvermögens 209. 210. 211. 212.
— von Poincaré zur Bestimmung des Leitvermögens von Porzellan 240.
— von Poincaré und Bouty zur Bestimmung des Leitvermögens 205. 206.
— von Quincke zur Bestimmung der Stromausbeute bei Kupferchlorür 9.
— von Richards, Th. W., und Stull zur Bestimmung des Silberäquivalentes 110. 111.
— von Siedentopf und Zsigmondy zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen 54.
— von Warburg und Tegetmeier zum Nachweis des Faradayschen Gesetzes bei Glas und Quarz 105. 106. 107.
— von Warburg und Tegetmeier zur Bestimmung der Wanderung der Ionen in Glas 154. 155.
— von Warburg und Tegetmeier zur Bestimmung des Leitvermögens von Glas 235. 236.
— von Wiedemann, E., und Rosenthal zur Bestimmung des Leitvermögens 177. 178.
Apparate, siehe auch Methoden.
Arsenchloride, Leitvermögen 175. 184. 185.
Aventurin 48.

Barium, Stromausbeute bei der Darstellung 8.
Bariumchlorid, Leitvermögen 183. 185.
Bariumchlorür 62.
Bariumnitrat, Leitvermögen 183.
Bariumverbindungen, siehe auch Erdalkalimetalle.
Bergkristall, Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse 104.
Berührungselektroden 12.
Berylliumchlorid, Leitvermögen 185.
Blei, Äquivalentbestimmung durch Faraday 3. 4. 5.

Blei, Trennung von Zink und Silber durch fraktionierte Elektrolyse 111. 113.
Bleiborat, Elektrolyse und Stromausbeute 3. 7.
—, Leitvermögen 179. 184.
Bleibromid, Elektrolyse, Stromausbeute und Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes 18. 25. 29. 95.
—, Leitvermögen 175. 179. 185.
—, Löslichkeit von Blei 76.
Bleichlorid, Bestimmung des Bleiäquivalentes durch Faraday 3. 4.
—, Einfluss der Dampfspannung von *Pb* auf die Elektrolyse 80.
—, fraktionierte Elektrolyse von Mischungen mit Zinkchlorid und Silberchlorid 111. 113.
—, Leitvermögen 175. 176. 177. 179. 183. 185. 191. 214. 216. 222.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
—, Löslichkeit von Blei 73.
—, Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes 94. 99. 101.
—, Stromausbeute 7. 16. 25. 27. 29. 84. 124.
—, Stromausbeute, gesetzmässige Beziehung zur Stromdichte 131. 138.
—, Stromausbeute in Mischungen mit Bleioxyd, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid und Natriumchlorid 100. 124. 125. 138.
—, Überführungszahl in Mischung mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid 160.
Bleichromat, Leitvermögen 179. 184.
Bleifluorid, Leitvermögen 166. 171. 175.
Bleijodid, Elektrolyse, Stromausbeute und Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes 4. 7. 21. 25. 30. 96. 222.
—, Leitvermögen 175. 176. 179. 183. 185.
Bleinitrat, Leitvermögen 183.
Bleioxyd, Elektrolyse, Stromausbeute und Faradaysches Gesetz 3. 7. 34.
—, Leitvermögen 183.
Bleiphosphat, Leitvermögen 184.
Bleisulfat, Leitvermögen 183.
Bleitetrajodid, Bildung bei der Elektrolyse von Bleijodid 23. 33. 34.
Borax, Leitvermögen 184.
Brom, Dampfspannung 39. 79.
—, Leitvermögen 165.
— -wasserstoff, Leitvermögen 186.

Cäsiumhaloïde, Leitvermögen 185.
Cäsiumsubchlorid 57.
Cäsiumsubcyanid 58.
Cäsiumverbindungen, siehe auch Alkaliverbindungen.
Calcium, Stromausbeute bei der Darstellung 8.
Calciumbromid, Leitvermögen 185.
Calciumchlorid, Leitvermögen 183. 185. 214. 216.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
Calciumchlorür 61.
Calciumphosphat, Leitvermögen 184.
Calciumverbindungen, siehe auch Erdalkalimetalle.
Castner-Verfahren, Stromausbeute 8.
Cerium, Stromausbeute bei der Darstellung 8.
Chlor, Absorption durch Kohle während der Elektrolyse 86.
Chloride, Leitvermögen 183.
Chlorüre, Bildung 56.
Chlorwasserstoff, Leitvermögen 186.
Chromchlorür, Leitvermögen 185.
Coulombmeter, Knallgasvoltameter von Faraday 2.

Dampfspannung der Metalle 78.
—, Einfluss bei der Elektrolyse 78.
Darling-Prozess, Stromausbeute 8.
Dehydratisator 31.
Diamant, Leitvermögen 165.
Didymtrichlorid, Leitvermögen 185.
Diffusion von Metallnebeln 72.
Dimolybdäntrioxyhexachlorid 186.
Dissociation, elektrolytische 194.

Eis, Leitvermögen 199.
Eisenchlorid, Leitvermögen 186.
—, Mischung mit Zinkchlorid und deren fraktionierte Elektrolyse 119.

Eis, Leitvermögen 186.
Elektrodenabstand, Einfluss auf die Stromausbeute 25.
Elektrolytische Äquivalente, siehe Äquivalent.
— Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel 156.
Elemente, chemische, Leitvermögen 164.
Erdalkalimetalle, Stromausbeute bei der Darstellung 7. 8.
Erdmetalle, Stromausbeute bei der Darstellung 7.
Essigsäure, Leitvermögen 184.

Faradaysches Gesetz, Begründung durch Faraday 1.
— —, Genauigkeit 6.
— —, mathematischer Ausdruck 5.
— —, Nachweis der Gültigkeit 91. 100. 104. 109.
— —, Störungen 6. 32. 40. 78. 81.
— —, Stromausbeute, Stromverlust 5. 7. 14.
Faradaysches Gesetz, Theorie der Stromausbeute 122. 128.
Ferrocyankupferkalium, Leitvermögen 177.
Feste Lösung von Metallen in Salzen 64. 71.
Fettwachs, Leitvermögen 184.
Fluoreszenz unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen 71.
Flussspat, Leitvermögen 180.
Fraktionierte Elektrolyse geschmolzener Salze 111.

Galliumchloride, Leitvermögen 185.
Gasdiffusion und Reststrom 37.
Geruch, Empfindlichkeit 55.
Gesetz von Faraday, siehe Faradaysches Gesetz.
Glas, Elektrolyse und Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes 104. 105.
—, gefärbt durch Kupferoxyd, Gold, Silber und andere Metalle 47. 50. 51.
—, Leitvermögen 184. 199. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239.
Glas, ultramikroskopische Teilchen 55.
—, Wanderung der Ionen 154.
Glimmer, Leitvermögen 236.
Glüherscheinungen an der Anode 29.
Goldchlorid, Leitvermögen 185.
Goldlösungen, kolloïdale 47. 51. 53.
Goldrubingläser 51. 55.
Grenzfläche zweier Lösungsmittel. Elektrolytische Erscheinungen 156.

Halbschwefelkupfer, siehe Kupfersulfur.
Haloïdsalze, Leitvermögen 184.
Hämatinon 47.
Harz, Leitvermögen 184.

Indiumchlorid 185.
Ionen, Wanderung in geschmolzenen Salzen 143.
Isolatoren 184.

Jod, Dampfspannung 79.
—, Leitvermögen 165.
Jodide, Leitvermögen 183.
Jodoform, Nachweis durch den Geruch 55.
Jodsilber, Elektrolyse des festen 146.
—, geschmolzene Lösung 148.
—, Wanderung der Ionen 143. 150.
Jodwasserstoff, Leitvermögen 186.

Kadmium, Dampfspannung 79.
Kadmiumchlorid, Elektrolyse, Stromausbeute und Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes 20. 81. 98. 99.
Kadmiumhaloïde, Leitvermögen 185.
Kadmium, Metallnebel und Löslichkeit im Chlorid 42. 78.
Kalialaun, Leitvermögen 176.
Kalium, Stromausbeute bei der Darstellung 8.
Kaliumacetat, Leitvermögen 184.
Kaliumbromid, Leitvermögen 176. 185. 214. 216. 220.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
Kaliumchlorat, Leitvermögen 176. 180. 183. 199. 200. 203. 216.

Kaliumchlorid, Elektrolyse von Mischungen mit Zinkchlorid und Bleichlorid 100. 125. 127.
—, Leitvermögen 176. 183. 185. 190. 213. 216. 220.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
Kaliumchlorür, siehe Kaliumsubchlorid.
Kaliumchromat, Leitvermögen 179. 184.
Kaliumcyanid, Leitvermögen 183.
Kaliumfluorid, Leitvermögen 183.
Kaliumhydroxyd, Leitvermögen 183.
Kaliumjodid, Leitvermögen 176. 183. 185. 190. 215. 216. 220.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
Kaliumkarbonat, Leitvermögen 176. 184. 190.
Kaliumnitrat, Elektrolyse einer Mischung mit Silbernitrat 110.
—, Leitvermögen 176. 181. 183. 189. 199. 200. 207. 216. 222.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
—, Leitvermögen und Reibungskoëffizient 203.
—, Mischung mit Ammoniumnitrat, Natriumnitrat und Silbernitrat, Leitvermögen 181. 199. 200. 201. 208. 217. 218.
—, Mischung mit Ammoniumnitrat und Natriumnitrat, Leitvermögen und Reibungskoëffizient 203.
Kaliumpermanganat, Leitvermögen 184.
Kaliumphosphat, Leitvermögen 184.
Kaliumrhodanid, Leitvermögen 183.
Kaliumsilikat, Leitvermögen 184.
Kaliumsubchlorid 58. 71.
Kaliumsuboxyd 57.
Kaliumsulfat, Leitvermögen 176. 179.
Kaliumsulfid, Leitvermögen 184.
Kaliumverbindungen, siehe Alkaliverbindungen.
Kampfer, Leitvermögen 184.
Kapillarkonstante verschiedener Salze 192.
Karminlösungen, Teilchengrösse 54.
Kathode, Stromausbeute an derselben 14.
Kathodenstrahlen, Färbung von Salzen 63. 70.
Knallgasvoltameter, siehe Coulombmeter.
Kobaltborat, Leitvermögen 179.
Kobaltdichlorid, Leitvermögen 186.
Koffeïn, Leitvermögen 184.
Kohlenstoff, Auflösung und Zerstäubung in basischem Zinkchlorid 44.
—, Leitvermögen 165.
— -tetrachlorid, Leitvermögen 185.
Kohle-Elektroden, Absorption von Chlor während der Elektrolyse 86.
Kolloïdale Goldlösungen, siehe Goldlösungen.
Kolloïdaler Zustand der Metall-Lösungen 46.
Komplexe Kationen und Anionen in geschmolzenen Salzen 161. 162.
Konvektionsstrom 35.
Konvektives Leitvermögen 166.
Kryolith, Verhalten bei der Elektrolyse 62.
Kupfer, Löslichkeit im Glase 47. 50.
Kupferchlorid, Leitvermögen 185.
—, Mischung mit Zinkchlorid und deren fraktionierte Elektrolyse 118.
Kupferchlorür, Leitvermögen 183. 223.
—, Stromausbeute 9.
Kupferelektroden, Auflösung in Kupferchlorid 9.
Kupfernitrat, Leitvermögen 183.
Kupferoxyd, Färbung in Gläsern 48.
Kupferoxydulnitrat, Zersetzung im Glasflusse 49.
Kupferphosphat, Leitvermögen 184.
Kupfersulfür, Leitvermögen 166. 197.
Kupfervitriol, Leitvermögen 176.

Lanthantrichlorid, Leitvermögen 185.
Latentes photographisches Bild, siehe Photographie.
Leiter erster und zweiter Klasse 164.
Leitvermögen 163.
—, feste Salze 175.
— geschmolzener Salze 182.
—, konvektives 166.
—, metallisches und elektrolytisches 164.

Leitvermögen, molekulares, 193. 216.
—, pseudometallisches 166.
— und Belichtung 177.
— und Dichte, siehe Leitvermögen und spezifisches Gewicht.
— und Druck 176.
— und elektrolytische Zersetzung 184.
— und Kapillarkonstante 192.
— und Mischungsverhältnisse; Formel zur Berechnung 217.
— und Molekularvolumen 192.
— und periodisches System 184.
— und Reibungskoëffizient 201.
— und Schmelzpunkt 224.
— und spezifisches Gewicht 192. 216.
Lichtabsorption 169. 170. 173. 176.
Lichtempfindliche Salze und Leitvermögen 177.
Lithium, Stromausbeute bei der Darstellung 8.
Lithiumchlorid, Elektrolyse in Mischung mit Bleichlorid 100.
Lithiumhaloïde, Leitvermögen 185.
Lithiumsubchlorid 33. 60.
Löslichkeit der Metalle in geschmolzenen Salzen 39. 42. 46. 72.
— der Metalle in Glasflüssen 47.
Lösungsmittel, elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche derselben 156.
Lösungen, geschmolzene, Bestimmung der Überführungszahl 159.
— —, Einfluss von Zusätzen auf die Stromausbeute 122.
— —, Elektrolyse nach dem Faradayschen Gesetz 100.

Magnesium, Stromausbeute bei der Darstellung 7. 8.
Magnesiumchlorid, Leitvermögen 183. 185.
Manganchlorid, Leitvermögen 183. 186.
Manganosulfat, Leitvermögen 176.
Maxwellsche Gleichungen und Metallösungen 46.
Mechanische Verluste bei der Elektrolyse 32.
Mercaptan, Nachweis durch Geruch 55.
Metalle, Leitvermögen 164. 166.
—, Löslichkeit in geschmolzenen Salzen und Glasflüssen, siehe Löslichkeit.
Metallnebel 40. 41. 42. 47. 50. 55.
—, Diffusion 72.
— und Dampfspannung 78.
— und kolloïdale Lösungen 47.
— und latentes photographisches Bild 64.
— und niedere Verbindungsstufen 56.
— und Reststrom 38.
— und Störungen der Elektrolyse 33.
—, Verhinderung der Bildung durch Alkalichloride 125.
Metalloïde, Leitvermögen 164.
Metallorganische Verbindungen, Leitvermögen 175.
Methoden. Äquivalente 1. 5.
— Äquivalentbestimmung am Silber 109.
— Darstellung und Untersuchung von Goldrubingläsern 47.
— Darstellung und Untersuchung von kolloïdalen Goldlösungen 47.
— Diffusion von Metallnebeln 72.
— Darstellung und Untersuchung von Subhaloïden 56.
— Fraktionierte Elektrolyse 111.
— Grenzfläche zweier Lösungsmittel 156.
— Leitvermögen 163.
— Löslichkeit von Metallen in Salzen 72.
— Metallnebel 40.
— Mikroskopische Untersuchung der Elektrolyse 143.
— Nachweis des Faradayschen Gesetzes an der Anode 101.
— Nachweis des Faradayschen Gesetzes an der Kathode 92.
— Nachweis des Faradayschen Gesetzes bei Glas 104.
— Störungen 32.
— Stromausbeute. Allgemeines 5.
— Stromausbeute an der Anode 81.
— Stromausbeute an der Kathode 14.
— Stromdichte 27.

Methoden. Theorie der Stromausbeute 128.
— Überführungszahl 159.
— Ultramikroskopische Teilchen 52.
— Untersuchungen über das latente photographische Bild 63.
— Untersuchungen über die Dampfspannungen von Metallen 78.
— Untersuchungen von durch Kathodenstrahlen gefärbten Salzen 63.
— Wanderung der Ionen 150.
— Wanderung der Ionen in Glas und Quarz 154.
— Zusätze zu den Schmelzen 122.
Methoden, siehe auch Apparate.
Mikroskopische Untersuchung der Elektrolyse geschmolzener Salze 143.
Molekularvolumen verschiedener Salze 192.
Molybdänchloride, Leitvermögen 185. 186.

Naphtalin, Leitvermögen 184.
Natrium, spektralanalytischer Nachweis 55.
—, Stromausbeute bei der Darstellung 8.
—, Verdampfung 33.
Natriumbromid, Leitvermögen 185. 215. 216.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
Natriumchlorat, Leitvermögen 216.
Natriumchlorid, Leitvermögen 180. 183. 185. 190. 213. 216.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
—, Mischung mit Bleichlorid und Zinkchlorid 100. 125. 127.
Natriumchlorür, siehe Natriumsubchlorid.
Natriumfluorid, Kryolith, Verhalten bei der Elektrolyse 63.
Natriumjodid, Leitvermögen 185. 215. 216.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
Natriumkarbonat, Leitvermögen 184. 190.
Natriumnitrat, Leitvermögen 180. 183. 189. 199. 200. 207. 216.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
Natriumnitrat, Leitvermögen und Reibungskoëffizient 203.
—, Mischung mit Ammoniumnitrat und Kaliumnitrat, Leitvermögen 181. 182. 199. 200. 201. 208. 217.
—, Mischung mit Ammoniumnitrat und Kaliumnitrat, Leitvermögen und Reibungskoëffizient 203.
—, Mischung mit Silbernitrat; Elektrolyse 110.
Natriumphosphat, Leitvermögen 184.
Natriumsubchlorid 59. 71.
Natriumsulfat, Leitvermögen 183. 190.
Natriumverbindungen, siehe auch Alkaliverbindungen.
Nebenreaktionen, Rolle bei den Störungen der Elektrolyse 33.
Neodym, Stromausbeute bei der Darstellung 8.
Nichtmetalle, Leitvermögen 164.
Nickeldichlorid, Leitvermögen 186.
Niobiumpentachlorid, Leitvermögen 9. 185.
Niveauhöhe des Elektrolyten im Troge, Einfluss auf die Stromausbeute 27.

Ölsäure, Leitvermögen 184.
Oxyde, Leitvermögen 173. 183. 241.

Perchloräthan, Leitvermögen 175. 185.
Perchloräthylen, Leitvermögen 175.
Periodisches System und Leitvermögen 184.
Phosphor, Leitvermögen 165. 184 199.
Phosphorbromide, Leitvermögen 185.
Phosphorchloride, Leitvermögen 185.
Phosphorjodide, Leitvermögen 185.
Phosphorsäure, Leitvermögen 184.
Photochloride 69.
Photographie, latentes Bild, Silberkeimtheorie 63. 68.
Porzellan, Leitvermögen 199. 229. 239. 240. 241.
Pseudometallisches Leitvermögen 166.

Quantitative Elektrolyse geschmolzener Salze, entsprechend dem Faradayschen Gesetz 91.
Quarz, Elektrolyse 106.
—, Leitvermögen 229. 235. 236. 237. 238. 239.

Quarz, Wanderung der Ionen 154.
Quecksilber, Dampfspannung 79.
Quecksilberäthyl, Leitvermögen 175.
Quecksilberbromid, Leitvermögen 185.
Quecksilberchloride, Leitvermögen 175. 176. 185.
Quecksilberjodid, Mechanismus der Stromverluste 34.
— -Kupferjodid, Leitvermögen 176.
Quecksilberjodide, Leitvermögen der 166. 170. 175. 183. 185.
Quecksilbermethyl, Leitvermögen 175.
Quecksilbersulfat, Leitvermögen 184.

Realgar, Leitvermögen 184.
Reibungskoëffizient und Leitvermögen 201.
Reststrom 35. 36. 37. 38. 56.
Rosesches Metall 178.
Rubidiumchlorür 57.
Rubidiumhaloïde, Leitvermögen 185.
Rubidiumverbindungen, siehe auch Alkaliverbindungen.
Rubinglas 47.

Salze, Färbung durch Kathodenstrahlen 63. 70.
—, Leitvermögen im festen Zustande 175.
Salzgemische, Elektrolyse 100. 111.
Salzlösungen, gefrorene, Leitvermögen 176.
Schalentrog 12.
Schellack, Leitvermögen 184.
Schwefel, Dampfspannung 79.
—, Leitvermögen 184. 185. 199.
Schwefelchloride, Leitvermögen 186.
Schwefeljodid, Leitvermögen 184.
Schwefelmetalle, Leitvermögen 164.
Seignettesalz, Leitvermögen 176.
Selen, Leitvermögen 165.
Selenchloride, Leitvermögen 186.
Selenide, Leitvermögen 243.
Silber, Äquivalent 4. 110.
—, Bildung von Nebeln 80.
—, färbendes Pigment im Glase 50.
—, metallisches, im latenten, photographischen Bilde 65.
Silberbromid, Korngrösse in photographischen Emulsionen 67.
Silberbromid, Leitvermögen 176. 177. 196.
Silberbromür, siehe Silbersubbromid.
Silberchlorid, farbenempfindliches 69.
—, Elektrolyse und Faradaysches Gesetz 99.
—, Leitvermögen 176. 177. 183. 196.
—, Mischung mit Zinkchlorid und Bleichlorid und deren fraktionierte Elektrolyse 113.
—, Mischung mit Silberjodid, Leitvermögen 196.
Silberchlorür, siehe Silberchlorid.
Silberjodid, Leitvermögen 176. 195.
Silberkeimtheorie des latenten photographischen Bildes 64.
Silbernitrat, Leitvermögen 183. 189. 213. 216.
—, Leitvermögen und Dichte 215.
—, Mischung mit Kaliumnitrat und Natriumnitrat 110. 218.
—, Reaktion mit Cupro- und Cupribromid 65.
Silbersubbromid, Nichtexistenz 65. 66.
Silbersubchlorid, Nichtexistenz 65. 66.
Silbersubhaloïde, Leitvermögen 67.
Silbersubjodid, Nichtexistenz 65. 66.
Silbersulfid, Leitvermögen 166. 169. 197.
Silicium, Leitvermögen 165.
Siliciumtetrachlorid, Leitvermögen 185.
Störungen der Elektrolyse 32. 33. 35.
Spezifische Gewichte verschiedener Salze 192.
Spektralanalyse, Empfindlichkeit 55.
Stanno- und Stanniverbindungen, siehe Zinn.
Stärke, lösliche, Teilchengrösse 54.
Stearin, Leitvermögen 184.
Strahlenkegel nach Tyndall 43.
Stromausbeute, Ackerprozess 8.
—, Alkaliverbindungen 7. 8.
—, Aluminiumprozess 9.
— an der Anode 81.
—, Berechnung derselben 138.
—, Bildung niederer und höherer Verbindungsstufen 56.
—, Barium 8.
—, Bleibromid 18. 25. 29.
—, Bleichlorid 16. 25. 29.

Stromausbeute, Bleijodid 21. 25. 30.
—, Calcium 8.
—, Castner-Verfahren 8.
—, Darling-Prozess 8.
—, Definition 5.
—, Einfluss des Elektrodenabstandes 25.
—, Einfluss der Niveauhöhe des Elektrolyten 27.
—, Einfluss der Stromdichte 27.
—, Einfluss der Temperatur 16.
—, Einfluss von Zusätzen und Theorie derselben 122.
—, Erdalkaliverbindungen 7.
—, Erdmetalle 7.
—, Kadmiumchlorid 21.
—, Kalium 8.
—, Kathode 14.
—, Kupferchlorür 9.
—, Lithium 8.
—, Magnesium 8.
—, mathematische Formulierung 6.
—, Natrium 8.
—, Neodym 8.
—, qualitativer Zusammenhang mit der Stromdichte 128.
—, Strontium 8.
—, Studium und Methode der Bestimmung 10.
—, Theorie derselben 128.
— und elektrolytisches Äquivalent 5.
—, Vergleich bei geschmolzenen Salzen und wässerigen Lösungen 10.
—, Verhalten der Elektrolyte im V-Rohr 15.
—, Verhalten der Elektrolyte im Zylinderrohr 30.
—, Versuchsanordnung bei der Bestimmung 15.
—, Wismutchlorid 21.
—, Zinkchlorid 19. 20. 26. 30. 31.
—, Zinnchlorür 26. 30.
—, Zusammenstellung verschiedener Angaben 7.
—, siehe auch Störungen der Elektrolyse.
Stromdichte, Einfluss auf die Stromausbeute 27.
—, Messung und mathematische Formulierung 28.
Stromdichte, qualitativer Zusammenhang mit der Stromausbeute 128.
Stromverlust, Definition und mathematische Formulierung 6. 27.
Strontium, Stromausbeute bei der Darstellung 8.
Strontiumchlorid, Leitvermögen 183. 185. 191.
Strontiumchlorür 61.
Strontiumnitrat, Leitvermögen 183.
Strontiumverbindungen, siehe Erdalkalimetalle.
Subhaloïde 56.
Sulfide, Leitvermögen 184. 242.
Superoxyde, Leitvermögen 164.

Tantalpentachlorid, Leitvermögen 185.
Teilchen, ultramikroskopische 53.
Tellur, Leitvermögen 165.
Tellurchlorid, Leitvermögen 186.
Tellurdijodid, Leitvermögen 186.
Temperatur, Bestimmung 15.
—, Einfluss auf die Stromausbeute 16.
Tetrachlorkohlenstoff, Leitvermögen 175.
Thoriumtetrachlorid 185.
Titantetrabromid, Leitvermögen 185.
Titantetrachlorid, Leitvermögen 185.
Tondiaphragmen, Anwendung bei der Elektrolyse geschmolzener Salze 100.
Trennung von Metallen durch fraktionierte Elektrolyse 111.
Tyndallphänomen 43. 54.

Überführung, im festen und geschmolzenen Jodsilber 150.
— in geschmolzenen Salzen 143.
— in Glas und Quarz 154.
—, mikroskopische Untersuchung der Elektrolyse geschmolzener Salze 143.
Überführungszahl, Bestimmung 159.
Ultramarin, Leitvermögen 179.
Ultramikroskopische Teilchen 53.
Urandioxydichlorid, Leitvermögen 186.
Urantetrachlorid, Leitvermögen 186.

Valenzwechsel und Reststrom 36.
Vanadinoxytrichlorid, Leitvermögen 185.
Vanadintetrachlorid, Leitvermögen 185.

Vanadintrichlorid, Leitvermögen 185.
Verbindungsstufen, höhere und niedere 56.
—, Rolle bei der Elektrolyse 33. 37. 38.
„Verblasen" von Metallen in den Schmelzen 78.
Verdampfung, Rolle bei den Störungen der Elektrolyse 32. 39.
Verluste, siehe auch mechanische Verluste.
Versuchsanordnungen, siehe Apparate und Methoden.
Voltameter, siehe Coulombmeter.
V-Rohr 13.

Wallrat, Leitvermögen 184.
Wanderung der Ionen in geschmolzenen Salzen 143.
Wasser, Leitvermögen 199.
Wasserstoff, spektralanalytischer Nachweis 55.
Widerstand, siehe Leitvermögen.
Wiedervereinigung abgeschiedener Produkte bei der Elektrolyse 34.
Wirbelbewegungen in den Elektrolyten 33. 34.
Wismut, Dampfspannung 79.
Wismutbibromid, Leitvermögen 185.
Wismutchloride, Leitvermögen 185.
Wismutchlorid, Stromausbeute 21.
Wismutoxyd, Leitvermögen 183.
Wolframchloride, Leitvermögen der 186.

Yttriumchlorid, Leitvermögen 185.

Zerstäubung von Metallen in Schmelzen 78.
Zink, Dampfspannung 79.
—, Kristallisation 20. 113.
—, Metallnebel 43.
Zinkamyl, Leitvermögen 175.
Zinkäthyl, Leitvermögen 175.
Zinkbromid, Leitvermögen 185. 221.
Zinkchlorid, Elektrolyse des wasserhaltigen und wasserfreien 31. 44.
—, Färbung durch Kohlenstoff in basischen Schmelzen 44.
—, Leitvermögen 182. 183. 185. 191. 199. 201. 220. 228.
—, Leitvermögen und Reibungskoëffizient 203.
—, Löslichkeit von Zink 77.
—, Mischung mit Bleichlorid und deren fraktionierte Elektrolyse 111.
—, Mischung mit Bleichlorid und Silberchlorid und deren fraktionierte Elektrolyse 113.
—, Mischung mit Eisenchlorid und deren fraktionierte Elektrolyse 119.
—, Mischung mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid und deren Elektrolyse 127.
— Mischung mit Kupferchlorid und deren fraktionierte Elektrolyse 118. 119.
—, Stromausbeute und Nachweis des Faradayschen Gesetzes 19. 26. 30. 31. 96.
Zinkjodid, Leitvermögen 183. 185. 221.
Zinkmethyl, Leitvermögen 175.
Zinnborat, Leitvermögen 184.
Zinnchlorid, Leitvermögen 175. 184. 185.
Zinnchlorür, Elektrolyse, Faradaysches Gesetz und Stromausbeute 3. 5. 7. 20. 26. 30. 97.
—, Leitvermögen 183. 185. 228.
—, Löslichkeit von *Sn* 77.
Zinnjodide, Leitvermögen 183. 184.
Zirkoniumtetrachlorid, Leitvermögen 185.
Zucker, Leitvermögen 184.
Zylindertrog 11.

Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls N. Y. — Dr. H. Alexander, Chemiker, Berlin. — Dr. P. Askenasy, Direktor des Konsortiums für elektrochemische Industrie, Nürnberg. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électrochimique", Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N. Y. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J. Bronn, Chemiker, Berlin-Wilmersdorf. — D. Chieraviglio, Ingenieur, Durango, Mexiko. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Elektrochemiker, London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Niagara-Falls, New York. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — G. Gin, Elektrometallurg, Paris. — Dr. Ing. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. G. Hausdorff, vereideter Chemiker, Essen. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Staatsrat A. Krakau, Professor am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. Ing. O. v. Miller, Kgl. Baurat, München. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — Reg.-Rat A. Nettel, Mitglied des Patentamtes, Berlin. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. W. Palmaer, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Peters, Dozent an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dr. P. Rehländer, Chemiker, Berlin-Halensee. — Dr. J. W. Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — A. J. Rossi, Elektrometallurg, New York. — Dr. Ing. M. Schlötter, Chemiker, Bernburg. — E. Stassano, Elektrochemiker, Rom. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, NewYork. — M. v. Uslar, Dipl. Hütteningenieur der Siemens & Halske A. G., Berlin. Dr. J. Zellner, Professor an der Staatsgewerbeschule, Bielitz. — Dr. Th. Zettel, Elektrochemiker, Wien

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin.

XXII. Band.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1906.

Die

Elektrolyse geschmolzener Salze.

Dritter Teil:

Elektromotorische Kräfte.

Von

Richard Lorenz,
Dr. phil., o. Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie
am eidg. Polytechnikum in Zürich.

Mit 75 in den Text gedruckten Abbildungen.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1906.

Vorwort.

Hierdurch übergebe ich den dritten Teil meiner Monographie: „Die Elektrolyse geschmolzener Salze“ der Öffentlichkeit. Mit diesem Teile, welcher die elektromotorischen Kräfte behandelt, wird das Werk („Monographien über angewandte Elektrochemie“, Bd. XX und XXI, Halle a. S. 1905) abgeschlossen. Es sei mir gestattet, bei dieser Gelegenheit auch dem Verleger meinen wärmsten Dank auszusprechen für sein oftmals bewährtes Entgegenkommen im Verlaufe der Drucklegung dieser ganzen Arbeit, dem es auch jetzt zuzuschreiben ist, dass dieser Teil den vorigen in verhältnismässig kurzer Zeit folgen konnte. Eine grosse Freude ist es mir auch, festzustellen, dass mir schon nach dem Erscheinen der beiden ersten Teile von einigen Fachgenossen aus Wissenschaft und Praxis manches Zeichen zugekommen ist, aus dem geschlossen werden darf, dass meine Schrift Anregung zur Erörterung verschiedener Fragen auf dem Gebiete der Elektrolyse geschmolzener Salze und damit zusammenhängender Dinge, gegeben hat. Ich wiederhole daher den schon am Schluss des Vorwortes zum zweiten Teile ausgesprochenen Wunsch, dass das hier zusammengestellte Material dazu beitragen möge, dem Gegenstande recht viele Freunde zu erwerben und seine weitere Bearbeitung zu erleichtern. Allen denen, die sich entschlossen haben, daran mitzuarbeiten, rufe ich ein herzliches „Glück auf“ zu. Das Ziel dieser Bestrebungen ist ein sehr wesentliches. Die Erkenntnis der Störungen der Elektrolyse im schmelzflüssigen Zustande ist in den Grundlinien festgelegt. Der Weg, schon vorhandene praktische Prozesse zu verbessern, ist also gewiesen und die Art, wie neue Prozesse ausgearbeitet werden können, kann nun doch vielleicht eine

etwas systematischere sein, als früher. Unser Ziel auf theoretischem Gebiete ist im Schlusskapitel dieses Teiles besprochen. Es besteht in der Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissociation auf den festen und den schmelzflüssigen Aggregatzustand. Bis hart an die Grenze, wo das Neuland, das diese Anwendung erschliessen soll, beginnt, scheinen wir gekommen zu sein. Jetzt fehlt uns nur noch Einer, dem dieser grosse Wurf gelingt, dann wird der nächste Abschnitt in der Geschichte der Elektrolyse der geschmolzenen Salze beginnen.

Zürich, Ende Februar 1906.

Richard Lorenz.

Inhaltsverzeichnis.

Die Elektrolyse geschmolzener Salze.

Dritter Teil: Elektromotorische Kräfte.

Seite

A) Polarisation 1

1. Einleitung, Geschichtliches und ältere Angaben 1

Das Gesetz von Ohm. Stromstärke, Widerstand, Klemmenspannung, Polarisation 1. Die grundlegenden Beobachtungen von Hittorf 2. Kupfersulfür 2. Silbersulfid 2. Untersuchungen von Buff über die Polarisation des Glases 2, 3. Weitere Untersuchungen über die Polarisation des Glases 3. Polarisation von Bleichlorid, -bromid, -jodid 3. Silbernitrat 5. Kaliumkarbonat 5. Natriumsulfat 5. Natriumchlorid 6. Bleichlorid 6. Kupfersulfat 6. Silberchlorid 6, 7. Silberbromid 7. Silberjodid 7. Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat, Kaliumchlorat, Natriumchlorat 9. Glas, Silikate und Mineralien 9, 10.

2. Einfluss der Temperatur 11

Allgemeine Angaben 11. Methode der Untersuchung 12, 13. Apparate 13, 14. Gang der Messungen 15, 16. Kontrolle durch Messung von Ketten 17. Zinkchlorid 17. Zinkbromid 21. Bleichlorid 23. Bleibromid 25. Bleijodid 27. Silberchlorid 28. Silberbromid 30. Siberjodid 31.

3. Einfluss der Stromdichte 33

Einfluss der Stromdichte auf die Polarisation 33. Formel von Planck 34. Formel von Wiedeburg 34. Versuchsmethode 34. Apparate 35. Natriumnitrit 36. Natriumnitrat 36. Kaliumnitrat 36. Bleijodid 36. Kadmiumjodid 37. Bleijodid 38. Bleibromid 39. Polarisationsmaximum 39. Bleibromid 39. Bleichlorid 40. Wismutbromid 41. Quecksilberjodid 43. Glüherscheinungen an den Elektroden 44. Wehneltunterbrecher mit geschmolzenen Salzen 45.

4. Störung durch Depolarisation. Zusammenhang der Form der Polarisationskurve mit Depolarisationserscheinungen 45

Ursachen der Störungen 45. Zusammenhang mit dem Faradayschen Gesetze 46. Zusammenhang mit der Formel von Gibbs-Helmholtz und den Wärmetönungen 47. Versuche über die Störungen 48. Einfluss der Versuchsanordnung 48. Gestörte und ungestörte Temperaturkoëffizienten 50, 51. Beschreibung der

Seite

Störungen 51. Löslichkeit von Gasen in den Schmelzen 53. Löslichkeit verschiedener Metalloïde in den Schmelzen 53. Löslichkeit von Metallen in den Schmelzen 53. Löslichkeit von Gasen in den Elektroden 54. Bildung höherer und niederer Verbindungsstufen 55. Metallnebel 55. Kombination der Störungen. Konvektionsstrom, Reststrom 56.

5. Depolarisation und Stromausbeute 57
Depolarisation und Stromverlust sind einander analog 57. Formulierung des Zusammenhanges 58. Zusammenhang mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik 58, 59. Anwendung der Formel 59, 60. Bleibromid 60. Silberchlorid 61. Prüfung der Formel 61, 62, 63. Kritik der Formel 64, 65.

6. Zusammenhang mit der Ladungsdauer (Zeitphänomene) 65
Die Einstellung des Polarisationsmaximums ist abhängig von der Zeitdauer der Polarisation und von der Vorgeschichte der Elektrode 65. Beobachtungen am Bleibromid 65. Konzentration der in der Anode absorbierten Gase 66. Sättigung von Kohlenanoden mit Halogen 66, 67. Bleichlorid, Bleijodid 71. Vergleich mit gesättigten Elektroden 71.

7. Die normale Form der Polarisationsentladung 71
Die Methoden der Polarisationsentladung 71. Das Polarisationsgalvanometer 72. Die Form der Polarisationsentladung 73. Zusammenhang mit dem Faradayschen Gesetz 73. Bleichlorid 74. Unterbrechung der normalen Polarisationsentladung durch eine vorübergehende Depolarisation 75. Beschreibung des Versuches 76.

8. Zusammenhang der Polarisationsentladung mit der Anwesenheit verschiedener Ionen an den Elektroden 77
Polarisationsentladung am geschmolzenen Ätznatron 77. Typische Form der Kurven 77. Versuchsanordnung und Apparate 78. Beobachtungen beim Schmelzen von Ätznatron 79. Der Entwässerungsprozess 79. Der Spannungsschwall 79. Die Passivierung von Eisen 79. Resultate der Beobachtung 80, 81. Wendepunkte und deren Bedeutung 82, 83.

9. Polarisationsentladungen an Metalldampfelektroden 83
Kadmiumchlorid 83. Kadmiumbromid 85.

10. Kapillarelektrische Erscheinungen 86
Lippmannsche Kurve 87. Theorie von Helmholtz 87. Versuchsanordnung und Apparate 88, 89. Blei, Lithiumbromid und Kaliumbromid 88. Blei, Lithiumchlorid und Natriumchlorid 90. Quecksilber und Zinkchlorid 90. Quecksilber, Kaliumnitrat und Natriumnitrat 91.

B) Ketten 92

1. Geschichtliches und ältere Angaben 92
Entdeckung der Ketten mit geschmolzenen Salzen durch Ritter und Faraday 92. Verschiedene derartige Ketten 93. Erhitztes Glas als Elektrolyt 93, 94, 95. Über galvanische Elemente, welche an-

Seite

geblich aus Grundstoffen bestehen 95, 96. Blei, Brom, Platin 96. Blei, Bleibromid, Brom, Platin 96. Zink, Brom, Platin 97. Zink, Jod, Platin 97. Silber, Brom, Platin 97. Silber, Silberbromid, Platin 97. Silber, Jod, Platin 97. Silber, Silberjodid, Jod, Platin 97. Quecksilber mit Brom und Jod 98. Silber, Chlor, Kohlenstoff 98. Kohle, Brom, Platin 98. Einfluss der Temperatur und der Struktur der Materialien 99. Verschiedene konstante Ketten nach dem Typus des Daniell-Elementes 100. Inkonstante Ketten 101. Vergleich mit den Wärmetönungen 104.

2. Ketten mit geschmolzenen Chloriden, Bromiden, Jodiden 106
Untersuchung derartiger Ketten, Methode 106, 107. Zink, Zinkchlorid, Chlor 107. Blei, Bleichlorid, Chlor 107. Silber, Silberchlorid, Chlor 107.

3. Ketten vom Typus des Daniell-Elementes 108
Apparate und Methode der Untersuchung 108, 109. Zink, Zinkchlorid, Bleichlorid, Blei 110. Zink, Zinkbromid, Bleibromid, Blei 110. Vergleich mit den Einzelkombinationen 110. Blei, Bleibromid, Bleichlorid, Blei 112. Blei, Bleichlorid, Silberbromid, Silber 113. Vergleich mit den Einzelkombinationen 114. Weitere Messungen und Apparate 115. Blei, Bleichlorid, Silberchlorid, Silber 116, 117, 118. Vergleich mit den Einzelkombinationen 119. Zink, Zinkchlorid, Bleichlorid, Blei 120. Vergleich mit den Einzelkombinationen 121. Zink, Zinkchlorid, Silberchlorid, Silber 121, 122, 123. Vergleich mit den Einzelkombinationen 123. Bemerkungen und Betrachtungen über die Daniell-Ketten 125. Verschiedene andere Ketten 125.

4. Konzentrationsketten 125
Die Silbernitratkonzentrationskette 125. Apparat und Beobachtungsmethode 126, 127. Resultate 128. Die Silberchloridkonzentrationskette 128. Methode der Bestimmung 129. Resultate 129. 130.

5. Thermoelektromotorische Kräfte 130
Platindrähte verschiedener Temperatur zwischen Glas 130. Dieselben zwischen anderen Salzen 131. Platin gegen Kupfer, Eisen und verschiedene andere Metalle 131. Richtung der Ströme 132. Untersuchungen über die Wirkung des Glases 132. Platin, Gold und Silber in verschiedenen Salzen 123. Silber, Silberchlorid, Silber 123. Silberjodid, Zinksulfid, Bleisulfid, Zinnsulfür, Silbersulfid, Eisenoxyd 123. Quantitative Messungen an gleichen Elektroden in einem einheitlichen Salze 134, 135. Berücksichtigung der zeitlichen Änderungen 136, 137.

6. Legierungspotentiale gegenüber geschmolzenen Salzen 138
Mischungen von metallischem Zink und Blei 138. Graphische Darstellung des Gleichgewichtes 139. Gleichgewicht zwischen Zink, Blei, Zinkchlorid und Bleichlorid 139. Schüttelapparat für hohe Temperaturen 140. Bestimmungen 141. Die elektromotorischen Kräfte dieser Mischungen 142. Graphische Darstellung 143. Messung entsprechender Ketten 143, 144. Apparat hierzu 144, 145. Resultate 146, 147.

Seite

7. Das Brennstoffelement mit geschmolzenen Elektrolyten 147

Auftauchen der Idee des Brennstoffelementes 147. Element von Jablochkoff 148. „Elektrizität erzeugende Kerze", „Brikettelement" 149. Verschiedene andere Vorschläge 150. Das Element von Jacques 150. Versuche zur Aufklärung von dessen Wirkung 151. Thermoelektromotorische Kräfte zwischen Kohle, Eisen und Kupfer von verschiedener Temperatur 153. Normalelektrode für hohe Temperaturen 154. Aktivität und Passivität verschiedener Metalle in geschmolzenem Ätznatron 154, 155. Eisen 155, 156. Nickel 157. Silber 157. Kohle 157. Tabellen und Kurven 157, 158, 159 Die „passivierenden" Schmelzen 160. Die Natur der „passivierenden" Schmelzen 160. Reduktionen und Oxydationen 161. Zeitlicher Verlauf der Passivierung 162. Elektromotorisches Verhalten verschiedener Metalle in geschmolzenem Ätznatron 163, 164. Nochmals die Aktivität und Passivität der Metalle in geschmolzenem Ätznatron 165. Eisen 166. Nickel 167. Kupfer 167. Silber 167. Platin 168. Das Kohle-Element, eine Knallgaskette 168, 169. Wirkung der Manganverbindungen in der Schmelze 169. Das Eisen als Luftelektrode 170. Konstruktion einer Normalelektrode 171. Die Einzelpotentiale der Luftelektrode 172, 173. Die Einzelpotentiale der Kohlenelektrode 174. Verschiedene Reaktionsgleichungen zwischen Kohle, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Ätzalkali 174, 175.

C) Elektromotorische Kraft und chemische Wärme (Freie Energie) 176

1. Geschichtliches 176

Das Gesetz der Erhaltung der Energie 176. Robert Meyer 176, 177. Seine Betrachtungen über die Beziehung der chemischen zur elektrischen Energie 178. Helmholtz 179. Sir W. Thomson 179. Die Thomsonsche Regel 180. Verschiedene Prüfungen dieser Regel 180. Zweifel an derselben 180. F. Braun 181. W. Gibbs 181. Helmholtz 181. Die Formel von Gibbs-Helmholtz 181. Prüfung dieser Formel 181, 182.

2. Theorie 182

Die Gleichung von Gibbs-Helmholtz 182, 183. Umrechnung von Wärmetönungen auf höhere Temperaturen 184. Beispiel einer solchen Berechnung, Zinkchlorid 185, 186. Beziehung der Gleichung von Gibbs-Helmholtz zu den Gesetzen der spezifischen Wärmen 187. Bedeutung dieser aufgefundenen Beziehung 188, 189. Gebrauch der Formel von Gibbs-Helmholtz als Kriterium der Reversibilität einer Reaktion 189. 190.

3. Untersuchungen von L. Poincaré und W. Ostwald 199

Untersuchungen über den Temperaturkoëffizienten der Kette Zink, Zinkchlorid, Zinnchlorür, Zinn 191. Untersuchungen über die Änderung des Temperaturkoëffizienten durch den Verbrauch an Schmelzwärme einer schmelzenden Elektrode 192, 193. Die Schmelzwärme in der Formel von Gibbs-Helmholtz 193. Apparat 194. Blei, Zinkchlorid, Silber 194. Zinn, Nitratgemisch, Silber 195.

Seite

4. Bleichlorid 195

Die Bestimmung der Änderung der freien Energie bei der Bildung von Bleichlorid 195. Apparate und Methoden 196, 197, 198. Verwendung des Polarisationsgalvanometers 199. Berücksichtigung der Störungen durch Depolarisation 200, 201. Methode der Berechnung 201, 202. Graphische Mittelwertsbestimmung 202. Resultate der Bestimmung 202, 203. Diskussion der erhaltenen Resultate 204, 205.

5. Bleibromid 205

Die Bestimmung der Änderung der freien Energie bei der Bildung von Bleibromid 205. Apparate und Methode 206. Resultate und deren Berechnung 207, 208.

6. Silberchlorid 208

Die Bestimmung der Änderung der freien Energie bei der Bildung von Silberchlorid 208. Bestimmung durch Messung der Polarisation 209. Methode und Resultate 209, 210. Bestimmung aus der Zersetzungsspannung 211. Bestimmung durch Messung einer Silberchloridkette 212. Apparat und Methode 212. Resultate 213, 214. Revision aller vorhandenen Messungen 215, 216. Kritik derselben 217.

7. Silberbromid 217

Bestimmung der Änderung der freien Energie bei der Bildung von Silberbromid 217, 218. Methode und Resultate 218, 219.

8. Silberjodid 219

Bestimmung der Änderung der freien Energie bei der Bildung von Silberjodid 219, 220.

9. Zinkchlorid 220

Bestimmung der Änderung der freien Energie bei der Bildung von Zinkchlorid, aus Versuchen über die Polarisation 220, 221. Methode und Versuchsanordnung 221, 222. Resultate 223, 224, 225.

10. Kadmiumchlorid und Kadmiumbromid 225

Versuche zur Bestimmung der Änderung der freien Energie bei der Bildung von Kadmiumchlorid und Kadmiumbromid 225, 226, 227, 228.

11. Ketten mit festen Stoffen 228

Polarisation in einigen festen, erhitzten Stoffen 228. Mischungen von Bariumchlorid und Bariumkarbonat 228, 229, 230. Reaktionsschema 230. Freie Energie bei der Bildung von Bariumchlorid und Bariumchlorür 231.

12. Die Knallgaskette bei hohen Temperaturen 231

Einzelpotentiale der beiden Elektroden gegen eine Normalelektrode 231. Vollkommene und unvollkommene Sauerstoffelektroden 232. Bildung einer Lösung von Wasser in geschmolzenem Ätznatron 232. Bildungswärme des Wasserdampfes 233. Anwendung der Gleichung von Gibbs-Helmholtz 233. Berücksichtigung der spezifischen Wärmen 233. Berechnete und gefundene Werte 234. Theoretische Berechnung der freien Energie 235.

Seite

D) Zersetzungsspannung 236

1. Einleitung 236

Zersetzungsspannung, Definition und Formel 236. 237. Methoden der Bestimmung 237. Reststrom 238. Bedeutung des Reststromes 239. Reversible und irreversible Teile der Zersetzungsspannung 239.

2. Geschichtliches und ältere Beobachtungen 239

Entdeckung der Zersetzungsspannung durch Faraday 239, 240, 241. Natur des Elektrodenmaterials 242, 243. Zersetzungsspannung des Wassers 244. Konvektionsstrom 244. Grenzen der Elektrolyse 244. Begründung der modernen Methodik durch Le Blanc 244. Einzelspannungen an den Elektroden 245. Zersetzungsspannung geschmolzener Salze 245.

3. Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid 246

Vorbereitung der Schmelze 246. Apparat und Versuchsanordnung 246, 247. Resultate 248, 249.

4. Verschiedene andere Salze 249

Apparate und Versuchsanordnung 249, 250, 251. Resultate 252. Kaliumjodid 252. Natriumjodid 252. Silberchlorid 252. Silberbromid 252. Silberjodid 252. Bleijodid 252. Bleichlorid 252. Kadmiumchlorid 252. Kadmiumbromid 252. Kadmiumjodid 252. Mehrfache Zersetzungspunkte 253. Verhältnisse bei Bleibromid 254. Übergangswiderstände 255, 256, 257. Anwendung der Formel von Gibbs-Helmholtz 258. Einwendung gegen die Deutung dieser Resultate 258, 259.

5. Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Bleichlorid 260

Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten einer stufenweisen Dissociation dieses Salzes 260. Notwendigkeit einer genauen Untersuchung 261. Übersättigungserscheinungen 261. Polarisation von Bleichlorid 261. Stromausbeute 261. Depolarisierte Punkte 262. Konstante Punkte 262. Erfüllung des Faradayschen Gesetzes 262, 263. Polarisation und Stromdichte 263, 264. Einfluss des Reststromes 264. Bestimmung des Reststromes und der Stromausbeute 265. Messung der Bleichloridkette 266, 267. Übereinstimmung dieser Werte mit dem zweiten Zersetzungspunkte 267. Untersuchungen über die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Bleichlorid 268. Zersetzungsspannung im Zylinderrohre 269. Zersetzungsspannung im V-Rohre ohne Einkapselung 271. Zersetzungsspannung im V-Rohre mit Einkapselung 272, 273. Elektromotorische Gegenkräfte 274, 275. Elektrolyse unterhalb des Zersetzungspunktes 276, 277. Erklärung dieser Erscheinung 277, 278.

6. Das Natriumhydroxyd 278

Methode 278. Bestimmung der Zersetzungsspannung an zwei kleinen Spitzen 279. Bestimmung an einer kleinen Kathode und einer grossen Anode 280, 281. Bestimmung an einer kleinen Anode und einer grossen Kathode 282. Bestimmung an wasserfreien Schmelzen 283. Weitere Bestimmungen zwischen zwei kleinen Spitzen 284. Bestimmung an einer kleinen Kathode, bezw. Anode gegenüber einer grossen Elektrode als Hilfselektrode 285,

Seite

286. Zusammenstellung aller Resultate 287. Zersetzungsspannung des geschmolzenen Kaliumhydroxydes 288.

E) Ionentheorie 289

Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissociation 289. Analogieen zwischen wässerigen Lösungen und geschmolzenen Salzen 289. Kationen, Anionen, Faradaysches Gesetz 289, 290. Wanderung und Überführungserscheinungen 290, 291. Nichtwässerige Lösungen 291. Das Lösungsmittel als Ursache der Dissociation 291, 292. Dielektrizitätskonstante und dissociierende Kraft 293. Material der Ionenbildung 293. Association 293. Polymerisationsfaktoren 294. Berücksichtigung der Ionenbeweglichkeit 295. Temperatur und elektrolytische Dissociation 296. Innere Reibung 296. Verhältnisse bei wässerigen Lösungen 297. Sowohl im festen wie im schmelzflüssigen Zustand ist elektrolytische Dissociation anzunehmen 297. Einfluss des Schmelzpunktes 298. Scheinbare und wahre Schmelzpunkte 298. Gründe für die Annahme der Dissociation im festen Zustande 299. Schmelzpunkt und Ionenbeweglichkeit 299, 300. Wanderung der Kationen; fixierte Anionen 300. Versuche zur Bestimmung der Ionenkonzentration 301. Leitvermögen 301, 302. Gleichung von van't Hoff 303. Zersetzungsspannung und elektromotorische Kräfte 304. Extrapolation auf gewöhnliche Temperaturen 305. Zusammenhang mit der Löslichkeit 306. Konzentrationsketten 307, 308. Einwendungen gegen diese Berechnungen 309, 310. Formulierung des Einwandes 311. Schlussfolgerungen 311.

Figurenverzeichnis.

Seite

Fig. 1. V-Rohr zur Ausführung von Messungen über die Polarisation, nach R. Lorenz 12

„ 2. Montage des Thermoelementes beim Gebrauch in Salzschmelzen, nach R. Lorenz 13

„ 3. Ofen zur Aufnahme der V-Rohre bei der Bestimmung von Polarisationen, nach R. Lorenz und V. Czepinski . . . 14

„ 4. *Kurventafel.* Einfluss der Versuchsanordnung auf die Polarisation und deren Temperaturkoëffizient, nach R. Lorenz und O. H. Weber 48

„ 5. *Kurventafel.* Einfluss der Versuchsanordnung auf die Polarisation und deren Temperaturkoëffizient bei der Elektrolyse des Silberchlorids, nach R. Lorenz mit V. Czepinski und O. H. Weber 51

„ 6. *Kurventafel.* Einfluss der Versuchsanordnung auf die Polarisation und deren Temperaturkoëffizienten bei der Elektrolyse des Silberbromids, nach R. Lorenz mit V. Czepinski und O. H. Weber 51

„ 7. *Kurventafel.* Einfluss der Versuchsanordnung auf die Polarisation und deren Temperaturkoëffizienten bei der Elektrolyse des Bleichlorids, nach R. Lorenz mit V. Czepinski und O. H. Weber 52

„ 8. *Kurventafel.* Einfluss der Versuchsanordnung auf die Polarisation und deren Temperaturkoëffizienten bei der Elektrolyse des Bleibromids, nach R. Lorenz und O. H. Weber . 52

„ 9. *Kurventafel.* Zusammenhang der Depolarisation mit der Stromausbeute bei der Elektrolyse des Bleibromids, nach R. Lorenz mit V. Czepinski, O. H. Weber und A. Helfenstein . . 60

„ 10. *Kurventafel.* Schematische Darstellung des Zusammenhanges der Polarisationsentladung mit der Zeitdauer der Ladung, nach R. Lorenz 67

„ 11. *Kurventafel.* Beobachtungen über den Zusammenhang der Polarisationsentladung mit der Zeitdauer der Ladung, nach R. Lorenz und J. Sacher 69

Seite

Fig. 12. *Kurventafel.* Beobachtungen über den Zusammenhang der Polarisationsentladung mit der Zeitdauer der Ladung, nach R. Lorenz und G. Auerbach 71

„ 13. *Kurventafel.* Die normale Form der Polarisationsentladung, nach R. Lorenz 74

„ 14. *Kurventafel.* Die normale Form der Polarisationsentladung wird durch eine vorübergehende Störung unterbrochen, schematische Darstellung nach R. Lorenz 76

„ 15. *Kurventafel.* Schematische Darstellung des Zusammenhanges der Polarisationsentladung mit der Anwesenheit verschiedener Ionen an den Elektroden, nach R. Lorenz 77

„ 16. Das „Polarisationshütchen" für geschmolzene Ätzalkalien, nach R. Lorenz und J. Sacher 78

„ 17. Versuchsanordnung und Apparat zur Bestimmung der Polarisation in geschmolzenem Ätznatron, nach R. Lorenz und J. Sacher 78

„ 18. *Kurventafel.* Die Polarisationsentladungen in geschmolzenem Ätznatron, nach R. Lorenz und J. Sacher 80

„ 19. *Kurventafel* Zusammenhang von Polarisation und Kapillarspannung bei Zinkchlorid und Quecksilber, nach H. Luggin 91

„ 20. *Kurventafel.* Zusammenhang zwischen Polarisation und Kapillarspannung bei Kalium-Natriumnitrat und Quecksilber, nach H. Luggin 91

„ 21. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Kette: Zink, Glas und Kupfer, nach Sir W. Thomson . 95

„ 22. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Ketten aus gepressten Pulvern, nach E. Wiedemann und W. Negbauer 99

„ 23. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Ketten vom Typus des Daniell-Elementes, nach R. Lorenz und V. Czepinski 109

„ 24. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Ketten vom Typus des Daniell-Elementes, nach R. Lorenz und R. Suchy 115

„ 25. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Ketten vom Typus des Daniell-Elementes, nach R. Lorenz und R. Suchy 115

„ 26. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Ketten vom Typus des Daniell-Elementes, nach R. Lorenz und R. Suchy 117

„ 27. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Ketten vom Typus des Daniell-Elementes, nach R. Lorenz und R. Suchy 122

„ 28. *Kurventafel.* Elektromotorische Kraft verschiedener Ketten vom Typus des Daniell-Elementes als Funktion der Temperatur, nach R. Lorenz und R. Suchy 124

„ 29. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette, nach Th. W. Richards und C. M. Gordon 126

Seite

Fig. 30. Apparat zur Bestimmung der thermoelektromotorischen Kraft zweier Elektroden aus gleichem Metalle und einem Salze, nach L. Poincaré 134
„ 31. Apparat zur Bestimmung der thermoelektromotorischen Kraft zweier Elektroden aus gleichem Metalle und einem Salze, nach L. Poincaré 134
„ 32. Apparat zur Bestimmung der thermoelektromotorischen Kraft verschiedener Metalle und geschmolzener Salze, nach Th. Andrews 136
„ 33. Apparat zur Bestimmung der thermoelektromotorischen Kraft verschiedener Metalle und geschmolzener Salze, nach Th. Andrews 136
„ 34. *Kurventafel.* Thermoelektromotorische Kräfte verschiedener Metalle und geschmolzener Salze, nach Th. Andrews . . 137
„ 35. *Kurventafel.* Diagramm der Gleichgewichte zwischen Blei, Zink, Bleichlorid und Zinkchlorid, schematisch, nach B. Roozeboom 139
„ 36. Schüttelapparat zur Bestimmung von Gleichgewichten bei hoher Temperatur, nach R. Lorenz und W. Reinders 140
„ 37. *Kurventafel* Schematische Darstellung der elektromotorischen Kräfte von Mischungen von Blei, Zink, Bleichlorid und Zinkchlorid, nach R. Lorenz und W. Reinders 143
„ 38. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte von Mischungen von Blei, Zink, Bleichlorid und Zinkchlorid, nach R. Lorenz und W. Reinders. 144
„ 39. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Brennstoffelementes, nach C. J. Reed 151
„ 40. *Kurventafel.* Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Brennstoffelementes, nach C. J. Reed 151
„ 41. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Brennstoffelementes, nach C. J. Reed 152
42. *Kurventafel.* Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Brennstoffelementes, nach C. J. Reed 153
„ 43. Normalelektrode für geschmolzene Salze, nach Liebenow und Strasser. 154
„ 44. Montage des Thermoelementes, nach Liebenow und Strasser 155
„ 45. *Kurventafel.* Elektromotorische Kraft von Eisen in geschmolzenem Ätzkali, nach Liebenow und Strasser . . 156
„ 46. *Kurventafel.* Elektromotorische Kraft von Eisen in geschmolzenem Ätznatron, nach Liebenow und Strasser . 157
„ 47. *Kurventafel.* Elektromotorische Kraft von Nickel in geschmolzenem Ätzkali, nach Liebenow und Strasser . . 158
„ 48. *Kurventafel.* Elektromotorische Kraft von Silber in geschmolzenem Ätzkali, nach Liebenow und Strasser . . 158
„ 49. *Kurventafel.* Elektromotorische Kraft von Silber in geschmolzenem Ätzkali, nach Liebenow und Strasser . . 158
„ 50. *Kurventafel.* Elektromotorische Kraft von Kohle in geschmolzenem Ätzkali, nach Liebenow und Strasser . . 159

Seite

Fig. 51. *Kurventafel.* Elektromotorische Kraft von Kohle in geschmolzenem Ätzkali, nach Liebenow und Strasser . . 159

„ 52. *Kurventafel* Elektromotorische Kraft von Kohle in geschmolzenem Ätzkali, nach Liebenow und Strasser . . 159

„ 53. *Kurventafel.* Elektromotorische Kraft des Brennstoffelementes unter verschiedenen Bedingungen, nach Liebenow und Strasser 161

„ 54. *Kurventafel.* Die elektromotorischen Kräfte von Eisen gegen geschmolzenes Ätznatron beim Eintritt der Passivität, nach R. Lorenz und J. Sacher 162

„ 55. Normalelektrode für geschmolzenes Ätznatron, nach F. Haber und L. Bruner 171

„ 56. Apparat zur Bestimmung des Einflusses der Schmelzwärme auf den Temperaturkoëffizienten der freien Energie, nach W. Ostwald und Lash Miller 194

„ 57. Apparat zur Bestimmung der Änderung der freien Energie bei der Bildung von Metallhogeniden, nach R. Lorenz und O. H. Weber 198

„ 58. *Kurventafel.* Änderung der freien Energie bei der Bildung von geschmolzenem Silberchlorid, nach R. Lorenz und O. H. Weber 210

„ 59. Apparat zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Silberchloridkette, nach R. Lorenz und R. Suchy . . . 212

„ 60. *Kurventafel* Änderung der freien Energie bei der Bildung von geschmolzenem Silberchlorid, nach R. Lorenz, V. Czepinski und R. Suchy 219

„ 61. *Kurventafel.* Änderung der freien Energie bei der Bildung von geschmolzenem Zinkchlorid, nach R. Lorenz, V. Czepinski und R. Suchy 224

„ 62. Apparat zur Bestimmung der Zersetzungsspannung von geschmolzenen Salzen, nach Garrard 250

„ 63. *Kurventafel.* Stromdurchgangskurven verschiedener geschmolzener Salze, nach Garrard 253

„ 64. *Kurventafel.* Stromdurchgangskurve durch geschmolzenes Bleibromid, nach Garrard 254

„ 65. *Kurventafel* Stromdurchgangskurven durch geschmolzenes Bleichlorid, nach R. Lorenz und J. Sacher, sowie nach Garrard 271

„ 66. *Kurventafel.* Stromdurchgangskurve durch geschmolzenes Bleichlorid, nach R. Lorenz und J. Sacher 272

„ 67. *Kurventafel* Stromdurchgangskurve durch geschmolzenes Bleichlorid, nach R. Lorenz und J. Sacher 273

„ 68. *Kurventafel.* Stromdurchgangskurve durch geschmolzenes Bleichlorid, nach R. Lorenz und J. Sacher 273

„ 69. *Kurventafel.* Stromdurchgangskurve und gegenelektromotorische Kräfte bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid, nach R. Lorenz und J. Sacher 275

„ 70. *Kurventafel.* Stromdurchgangskurve durch geschmolzenes Ätznatron, nach R. Lorenz und J. Sacher 279

Seite

Fig. 71. *Kurventafel.* Stromdurchgangskurve durch geschmolzenes Ätznatron, nach R. Lorenz und J. Sacher 280

„ 72. *Kurventafel.* Stromdurchgangskurve durch geschmolzenes Ätznatron, nach R. Lorenz und J. Sacher 281

„ 73. *Kurventafel.* Stromdurchgangskurve durch geschmolzenes Ätznatron, nach R. Lorenz und J. Sacher 282

„ 74. *Kurventafel.* Stromdurchgangskurven durch geschmolzenes Ätznatron, nach R. Lorenz und J. Sacher 283

„ 75. *Kurventafel.* Stromdurchgangskurven durch geschmolzenes Ätznatron, nach Le Blanc und J. Brode 284

Druckfehler.

Seite 217, Zeile 7 von unten statt 6. Silberbromid, lies 7. Silberbromid.
„ 219, „ 3 „ „ „ 7. Silberjodid, „ 8. Silberjodid.
„ 220, „ 6 „ „ „ 8. Zinkchlorid, „ 9. Zinkchlorid.

A.

Polarisation.

1. Einleitung, Geschichtliches und ältere Angaben.

Leitet man durch einen elektrolytischen Leiter den Strom, so bildet sich durch Elektrolyse an den Elektroden eine elektromotorische Kraft aus, deren Richtung dem elektrolysierenden Strome entgegengesetzt ist. Das Ohmsche Gesetz nimmt in diesem Falle die Gestalt an:

$$I \cdot W = E - e.$$

I Stromstärke, W Widerstand, E Klemmenspannung am Troge, e elektromotorische Gegenkraft, Polarisation.

Die Anwesenheit der Polarisation kann qualitativ dadurch festgestellt werden, dass der elektrolysierende Strom unterbrochen und der Trog mit einem Galvanometer verbunden wird. Die Polarisation entladet sich dann durch das stromanzeigende Instrument und wird durch den Ausschlag desselben kenntlich. Bei grösseren Trögen, wie sie in der Praxis verwendet werden, genügt oft schon die Anwendung eines gewöhnlichen Voltmeters, um die Anwesenheit der Polarisation zu konstatieren. Für die genaue Bestimmung der Polarisation sind feinere Hilfsmittel erforderlich. Da die Polarisation ihre letzte Ursache stets in den durch Elektrolyse an den Elektroden angehäuften, abgeschiedenen Substanzen hat, so stehen die elektromotorischen Kräfte der Polarisation und diejenigen der galvanischen Ketten in nahem Zusammenhang.

Kombiniert man die der Abscheidung bei der Elektrolyse entsprechenden Substanzen von vornherein zu einem galvanischen Element, so erhält man die gleichen oder ähnliche elektromotorische Kräfte, wie bei der Bestimmung der betreffenden Polarisationen. Galvanische Elemente lassen sich auch aus geschmolzenen oder erhitzten Substanzen kombinieren, und daher zeigen geschmolzene

oder erhitzte feste Substanzen bei Stromdurchgang auch Polarisationserscheinungen. Im folgenden seien zunächst die letzteren behandelt, soweit eine strenge Trennung von den galvanischen Kombinationen überhaupt durchführbar ist.

Hittorf scheint der erste gewesen zu sein, welcher die Polarisation bei geschmolzenen, bezw. erhitzten Substanzen beobachtet hat. Nach Hittorf („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 84, S. 1 [1854]) wird erwärmtes Kupfersulfür in Stäbchenform in der Weise durch den Strom elektrolytisch zerlegt, dass an der Kathode Kupfer, an der Anode Schwefel auftritt. Das Kupfer bildet haarförmige Büschel, die in dem Stäbchen von der Kathode zur Anode fortwachsen; der Schwefel an der Anode verbindet sich mit dem Sulfür zu Sulfid, das sich von da gegen die Kathode hin verbreitet. Gleichzeitig tritt hierbei Polarisation auf. Diese ist, wie Hittorf bemerkt, nicht thermoelektrischer Natur, da ihre Intensität dazu zu gross ist. Ihre elektromotorische Kraft betrug bei einem Versuche $^1/_{10}$ Daniell. Sie entspricht nach Hittorf der Kette Kupfer | Kupfersulfür | Kupfersulfid.

Hittorf kombinierte ferner folgende Leiter: Silber | Schwefelsilber | Halbschwefelkupfer mit einfach Schwefelkupfer gemischt. Leitet man hierdurch einen Strom, so wird an der Silberkathode Silber abgeschieden, an der Schwefelkupferanode Schwefel, der von dem Halbschwefelkupfer zu Kupfersulfid aufgenommen wird. Die elektromotorische Kraft der erhaltenen Polarisation beträgt nach Hittorf $^1/_6$ bis $^1/_7$ Daniell.

Die Polarisation an geschmolzenen, bezw. erhitzten festen Substanzen wurde des weiteren am Glase von H. Buff („Ann. d. Chem.", Bd. 90, S. 257 [1854]) entdeckt. Leitet man einige Zeit den Strom durch auf beiden Seiten von Quecksilber bedecktes Glas, so entwickelt sich eine der Stromkraft entgegengesetzte elektromotorische Kraft. Bei Anwendung einer Kette von drei Bunsenelementen wurde bei 16° C. eine Ladung bewirkt, welche, nach Ausschaltung des primären Stromes auf den Kondensator eines Goldblatt-Elektrometers übertragen, eine Divergenz der Goldblättchen um einen Zoll hervorbrachte. Dies entsprach dem Maximum der Ladung durch die Batterie. Bei 50° C. betrug dieses Maximum unter sonst ganz gleichen Umständen aber nur vier Linien, bei 100° C. nur eine Linie und bei 300° C. weniger als eine halbe Linie. Ungeachtet dieser grossen Abnahme in der Stärke der Ladung war jedoch bei dem erhitzten Glase eine dauernde Verbindung mit den Polen der Kette bei weitem nicht hinreichend, um das Maximum der Ladung zu erzielen, es wurde vielmehr eine mehrere Minuten dauernde Ein-

wirkung erfordert. Einmal hervorgebracht, waren dann die Ladungen viel dauernder als bei gewöhnlicher Temperatur durch augenblickliche Berührung. Sie konnten sogar die Nadel einer Tangentenbussole ablenken. Nach Buff sind diese Ladungen hiernach keine gewöhnlichen elektrostatischen, sondern elektrolytische. Um sie zu untersuchen, wurden mehrere Elemente mit dem Glasapparat und mit der Tangentenbussole in einen Stromkreis geschlossen. Wenn die elektrische Ladung des Glases ihr Maximum erreicht hat, wird eine feste Ablenkung bewirkt, die Buff als von der Kraft der Kette, von dem Leitungswiderstand und von der erzeugten Gegenkraft x abhängig ansieht. Nach diesen Gesichtspunkten bestimmte Buff nunmehr die Grösse x und erhielt:

Temperatur in Grad	Feste Ablenkung, bewirkt durch: 4 Elemente	3 Elemente	x
205	0,6	0,2	2,800 K.,
226	2,1	1,3	1,510 „
250	6,5	4,2	1,180 „
264	14,0	9,4	1,020 „
284	28,0	19,8	0,903 „
350	53,3	44,2	0,366 „

K. bedeutet die elektromotorische Kraft eines Bunsenelementes. Die Ladungserscheinung des Glases nimmt also mit steigender Temperatur ab. Nach Buff ist dies ganz unvereinbar mit der Vorstellung einer Ladung nach Art einer Leydner Flasche, vielmehr müsse man annehmen, dass das in der Hitze erweichte Glas wie ein flüssiger Leiter unter gleichen Umständen eine Polarisation, die mit einer chemischen Veränderung verknüpft sein müsse, angenommen hat. Buff beobachtete ferner noch die Hartnäckigkeit dieser Polarisation, indem er das beim Siedepunkt des Quecksilbers polarisierte Glas erkalten liess, das Glas nach Verlauf einer (auch mehrerer) Stunde wieder zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzte. Schloss man nun die Kette, so entlud sich die Polarisation mit der gleichen Kraft wie ursprünglich. Auch wenn man das beim Siedepunkt des Quecksilbers geladene Glas herausnahm, vom Quecksilber befreite, mit Salpetersäure reinigte, mit destilliertem Wasser abspülte und über der Spiritusflamme trocknete und dann wieder in Quecksilber tauchte und bis zum Siedepunkte des letzteren erwärmte, so erhielt man immer noch Ausschläge an der Tangentenbussole im Sinne der früher aufgetretenen Polarisationsentladung.

Beetz untersuchte ebenfalls die Polarisation des erhitzten Glases („Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 92, S. 452 [1854]). Ein Stäbchen von

Wasserglas wurde auf zwei Platinstreifen aufgeschmolzen, und nachdem der Strom einer sechs- bis zehnpaarigen Säule bis zu einer Dauer von zwei Stunden darauf eingewirkt hatte, losgebrochen. Das Ende, welches auf dem negativen Blech gelegen hatte, wurde fein zerrieben, mit Wasser benetzt, wobei häufig eine schwach alkalische Reaktion bemerkt werden konnte. Die Abhängigkeit der Polarisation von der Wärme wurde dadurch untersucht, dass die Polarisation mittels einer Wippe in ein Galvanometer entladen wurde.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Leitvermögen von festem Bleichlorid, -bromid und -jodid beobachtete E. Wiedemann („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 154, S. 318 [1875]) auch die Polarisation an diesen Substanzen. Dieselben befanden sich in einem weiten Reagierglase zwischen zwei Platinblechen, und waren hier teils festgedrückt, teils eingeschmolzen. Das Auftreten der Polarisation wurde dadurch gefunden, dass der Ausschlag am Galvanometer nach Unterbrechung des elektrolysierenden Stromes gemessen wurde. Die Ablesungen geschahen mit Fernrohr und Skala, sind in der Arbeit jedoch nur in willkürlichem Massstabe angegeben, so dass ihre absolute Grösse nicht ersichtlich ist. Es wurden folgende Ausschläge erhalten:

Bleichlorid.

Temperatur	Ausschlag
110	6
130	15
145	26
162	43
175	53
190	100
200	160

Bleibromid.

Temperatur	Ausschlag
260	$1^1/_2$
275	3
295	3
320	3

Bleijodid.

Temperatur	Ausschlag
264	1
290	1,5
300	2

Aus dem Auftreten dieser Ausschläge folgert Wiedemann mit Recht, dass Bleichlorid, -bromid und -jodid schon unterhalb des Schmelzpunktes elektrolysiert werden.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Leitvermögen geschmolzener Salze (siehe Teil II, S. 186) bestimmte F. Braun („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 154, S. 161 [1875]) zum erstenmal die Polarisation an geschmolzenen Salzen quantitativ. Da Braun das Leitvermögen dieser Substanzen mit Gleichstrom bestimmen wollte, so wurde er zur Bestimmung der Polarisation dadurch geführt, dass er gezwungen war, an seinen Messungen eine entsprechende Korrektur anzubringen. Die Polarisation wurde durch Entladung durch ein als Voltmeter geeichtes Wiedemann-Galvanometer gemessen. Sein Widerstand betrug 6000 Siemenseinheiten und wurde unter Umständen noch durch Vorschalten eines Ballastwiderstandes, bestehend aus einem mit Zinksulfatlösung gefüllten Kapillarrohr, auf 160000 Siemenseinheiten erhöht. Es entstand in diesem Stromkreise, wie Braun hervorhebt, eine so geringe Stromintensität, dass dadurch nur sehr wenig von den an den Elektroden abgeschiedenen Stoffen verbraucht werden konnte. Um auch den Fehler wegen Verschwindens der Polarisation durch Diffusion möglichst herabzudrücken, suchte Braun das Galvanometer zu möglichst schnellen Schwingungen dadurch zu veranlassen, dass er den sonst zur Astasierung verwendeten Magnetstab in umgekehrter Richtung (den Südpol nach Norden) in seine Hülle einlegte. Solcherart wurde die Ausschlagszeit auf 0,7 Sekunden herabgedrückt. Die Empfindlichkeit des Galvanometers war so eingerichtet, dass 100 Skalenteile = 0,5 Daniellelementen entsprachen. Die Polarisation wurde mittels einer Wippe durch rasches Umschalten in das Galvanometer zur Entladung geleitet. F. Braun erhielt auf diese Weise folgende Resultate an verschiedenen Salzen in der Nähe ihres Schmelzpunktes:

Silbernitrat zwischen Silberelektroden. Die Polarisation war, wie zu erwarten, gering und betrug nur 0,05 Daniell.

Kaliumkarbonat zwischen Platinelektroden. Die Polarisation erweist sich stark von der Stromstärke abhängig. Sie wurde vielfach bei geänderter Stromrichtung bestimmt. Dieselbe ist im folgenden durch das Vorzeichen angedeutet. Es wurden in verschiedenen Versuchsreihen folgende Mittelwerte erhalten:

Reihe I + 1,10; Reihe II — 0,66; Reihe III + 1,67; Reihe IV — 1,20; Reihe V — 0,60. Massstab: 2,0 = 1 Daniell.

Natriumsulfat zwischen Platinelektroden. 14,5 g des Salzes waren im Platintiegel eingeschmolzen.

Reihe I 3,370; Reihe II 3,13; Reihe III 2,89. Massstab: 2,0 = 1 Daniell.

Natriumchlorid zwischen Platinelektroden.

Reihe I 3,82; Reihe II 4,24. Massstab: 2,0 = 1 Daniell.

Bleichlorid zwischen Platinelektroden. Die elektromotorische Kraft des in einem Porzellanschälchen eingeschmolzenen Salzes betrug 0,55 Bunsenelemente.

Th. Gross („Berl. Akadem. Berichte" 1877, S. 500) beobachtete Polarisationsströme in festen, trockenen Salzen. Kupfervitriolkristalle, die mit Quecksilberelektroden versehen waren, leiten unter Polarisation, indem sich an der positiven Elektrode schwefelsaures Quecksilber bildet. Die Kruste desselben unterbricht allmählich den Strom. Manganosulfat leitet ebenfalls unter Polarisation und gibt deutliche Polarisationsentladungen. Geschmolzenes und dann erstarrtes Bleichlorid leitet ursprünglich gut, nach einigen Stunden aber schwächer. Durch Abreiben der Eintrittsflächen des Stromes lässt sich das frühere Leitungsvermögen wieder herstellen. Jodsilber polarisiert sich ebenfalls bei Stromdurchgang. Reiner, trockener Kalialaun ebenfalls.

W. E. Ayrton („Philosoph. Magazine" [5], Bd. 6, S. 132 [1878]; „Chemical News", Bd. 37, S. 247 [1878]) untersuchte das Bleichlorid auf Polarisation. Der Widerstand dieses Salzes nahm bei Strömen, deren elektromotorische Kraft kleiner als $1^3/_4$ Volt war, anscheinend mit der Dauer des Stromdurchganges zu, bei stärkeren Strömen hingegen scheinbar ab.

Endlich untersuchte noch Fr. Exner („Wiedem. Ann. d. Phys.", Bd. 6, S. 353 [1879]) die Polarisation in geschmolzenen Salzen. Zur Untersuchung gelangten die drei Silberhaloïde. Sie wurden in einem Porzellanschälchen geschmolzen und in diesem Zustande zwischen Graphitelektroden der Elektrolyse unterworfen. Es wurden erhalten im Mittel für: Silberjodid 0,54 Daniell; Silberbromid 0,90 Daniell; Silberchlorid 1,15 Daniell.

Im Anschluss an die soeben erwähnte Arbeit von F. Exner führte F. Braun („Wiedem. Ann. d. Phys.", Bd. 17, S. 593 [1882]) eine Arbeit über die elektromotorische Kraft von galvanischen Elementen aus, die aus festen erhitzten und geschmolzenen Substanzen kombiniert waren (siehe unter „Ketten"). Um die von ihm gemessenen elektromotorischen Kräfte zu kontrollieren, bestimmte er auch die Polarisationen in entsprechenden Kombinationen. Es wurden hierbei die drei Silberhaloïde untersucht und folgende Resultate erhalten:

Silberchlorid. Wurde das Salz während der Polarisation in geschmolzenem Zustande erhalten, so fiel während der Zeit, welche das Elektrometer zur Beruhigung seiner Schwingungen gebrauchte, die Polarisation sehr stark. Es wurde daher durch das Chlorsilber,

welches in einem kleinen Porzellantiegel geschmolzen war, der Strom von zwei bis drei Bunsenelementen durchgeleitet, dann wurde die Flamme unter dem Tiegel weggezogen, so dass sich das Salz abkühlte der Strom aber so lange konstant erhalten, bis das Salz erstarrt war. Dann wurde gemessen. Man erhält unter solchen Umständen Werte für die Polarisation, welche längere Zeit hindurch nicht abfallen, vielmehr steigen sie während der Abkühlung des Salzes noch an, und zwar so deutlich, dass eine Zunahme der Polarisation mit abnehmender Temperatur deutlich zur Erscheinung kommt. Folgendes sind die Resultate:

Kathode: Silber. Anode: Sibirischer Graphit. Polarisierende Kette: 3 Bunsen. Chlor über das geschmolzene Salz geleitet. Strom bis zum Erstarren durchgeleitet.

Gleich nach dem Erstarren	83,4
Nach völligem Erkalten	97,4
Gleich nach dem Erstarren	88,7
Nach völligem Erkalten	99,3
Gleich nach dem Erstarren	89,0
Nach völligem Erkalten	98,7
Strom erst etwas nach dem Erstarren geöffnet	93,8
Nach völligem Erkalten	99,0

Silberbromid. Der Strom wurde durchgeleitet, bis das Salz erstarrt war. Kathode: Silber. Anode: Graphit.

Es ergaben sich folgende Werte . . . 77,9 77,0

Silberjodid.

Gleich nach dem Erstarren . . 44,6 44,6 41,5

Polarisieren des kalten Elementes 38,7 bis 62,9 (schwankend!)

Die Polarisation steigt fortwährend beim Erkalten, und zwar so, dass sich weder beim Siedepunkt des Jods (200°), noch beim Schmelzpunkt (127°), noch ferner bei dem Umwandlungspunkt des Jodsilbers (145°), irgend ein plötzlicher Sprung zeigt, wie folgende Reihe beweist, bei welcher beim kontinuierlichen Abkühlen erhalten wurde:

Polarisation . . 41,0. 48,0. 51,0. 52,6. 59,8. 64,4.

W. Kohlrausch („Wiedem. Ann. d. Phys.", Bd. 17, S. 642 [1882]) beschäftigte sich ebenfalls mit der Polarisation des Silberchlorids, -bromids und -jodids etwas über und unterhalb des Schmelzpunktes dieser Salze und konstatierte dieselbe auf folgende Weise:

In einem Porzellantiegel wurde Jodsilber eingeschmolzen, zwei feine Platindrähte eingeführt und das Ganze sehr langsam abgekühlt. Um ein ungefähres Urteil darüber zu erhalten, welche Elektrizitäts-

menge erforderlich ist, um das Jodsilber zu polarisieren, wurde neben der Zelle ein Wasservoltameter eingeschaltet, welches folgendermassen hergestellt war. Ein Glasrohr, in welches zwei feine Platindrähte eingeschmolzen waren, wurde mit ausgekochtem Wasser beschickt, das Wasser noch einige Zeit im Rohr ausgekocht und dann das Rohr abgeschmolzen. Da es darauf ankam, zu erfahren, ob die Silberhaloïde bei gewöhnlicher Temperatur polarisierbar seien, wurde des grossen Widerstandes der Zelle halber eine Elektrisiermaschine angewendet. Dadurch, dass das Gas unter sehr geringem Druck im Voltameter steht, sieht man auch schon bei sehr kleinen Strommengen reichliche Gasentwicklung. In frisch geschmolzenem Zustande zeigten die Haloïdsilberzellen keinerlei Polarisation. Die elektromotorische Kraft der mit der Maschine polarisierten Zellen wurde mit Hilfe eines Thomsonschen Quadrantelektrometers mit einem Daniell verglichen. Im folgenden ist 1 Daniell = 100 gesetzt.

Für **Silberjodid** ergab sich sehr konstant der Wert 61,8. Beim Vertauschen der Konduktoren der Maschine ging die Polarisation durch Null hindurch auf den vollen Wert nach der anderen Seite. Am positiven Pol der Jodsilberzelle sah man nach längerem Stromschluss deutlich eine dunkle Abscheidung von Jod.

Bei **Silberbromid** und **Silberchlorid** wurde als Anode ein feines Kohlenstäbchen aus einer Glühlampe angewendet.

Silberchlorid leitet bei Zimmertemperatur von den drei Halogeniden des Silbers am schlechtesten, infolgedessen bilden sich bei der Polarisierung elektrostatische Ladungen aus, so dass Polarisationen bis zu 200 erhalten wurden; dieselben nahmen aber stets rasch ab, und die Werte blieben dann bei 100 längere Zeit konstant.

Silberbromid ergab fast immer einen Maximalwert der Polarisation zwischen 80 und 85; derselbe nahm aber verhältnismässig rasch ab, wie es bei der leichten Flüchtigkeit und Diffusion des ausgeschiedenen Broms nicht anders zu erwarten ist.

L. Poincaré („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 21, S. 332 [1890]) studierte die Polarisationen bei der Elektrolyse einer Reihe geschmolzener Salze, ferner die bei ungleicher Erwärmung an den Elektroden auftretenden thermoelektromotorischen Kräfte. Er war der erste, der es versuchte, die Formel von Gibbs-Helmholtz auf geschmolzene Salze anzuwenden. Poincaré bestimmte zunächst die Polarisation zweier Silberelektroden in geschmolzenem Natriumnitrat und zeigte, wie die Polarisation geschmolzener Salze von der Temperatur abhängt.

Temperatur	Polarisation gefunden	berechnet
330	0,33	0,33
340	0,27	0,27
350	0,22	0,22
360	0,20	0,18
370	0,16	0,16
380	0,14	0,13
390	0,12	0,11
400	0,10	0,10
410	0,09	0,08
415	0,08	0,08
440	0.02	0,05

Die Berechnung wurde nach der Formel durchgeführt:

$$P = \frac{0{,}330}{1 + 0{,}02\,(t - 330) + 0{,}0002\,(t - 330)^2}.$$

Ersetzt man das Natriumnitrat durch Kaliumnitrat, so zeigt sich die gleiche Erscheinung, die Polarisation sinkt mit steigender Temperatur und wird bei ungefähr 515° C. = Null. (In der Natriumnitratschmelze bei 460° C.) Ammoniumnitrat, Kaliumchlorat, Natriumchlorat geben die gleichen Resultate. Da aber bei diesen Salzen die Schmelztemperatur der Zersetzungstemperatur sehr nahe liegt, so sinkt die Polarisation ungemein rasch mit ansteigender Temperatur. Ein Gemisch von gleichen Äquivalenten Natrium- und Kaliumnitrat zersetzt sich bei sehr viel niederer Temperatur, und es ist auch dann die Polarisation gleich Null. Auch kann man die Silberelektroden durch Goldelektroden ersetzen, wobei man dieselben Resultate erhält. Die Polarisation wird gleich Null im Augenblick, wo sich das geschmolzene Salz zersetzt. Am auffallendsten ist die Erscheinung bei Kaliumchlorat.

Zum Schlusse dieses Abschnittes seien noch die Versuche von Warburg über die Polarisation in erhitztem Glase und Silikaten angeführt. Unmittelbar an die Versuche von Buff anschliessend, untersuchte E. Warburg („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 21, S. 622 [1884]) die Elektrolyse und Polarisation des Glases. Das Glas wurde, wie bei den Versuchen von Buff, in Form eines Reagierzylinders angewendet. Es wurde Thüringer Glas verwendet, welches gut leitet. Das Glas wurde, zum Teil mit Quecksilber gefüllt, in ein weiteres, ebenfalls mit Quecksilber gefülltes Glasrohr eingesetzt. Das äussere und innere Quecksilber bildete die Elektroden, der Strom wurde durch eintauchende Platindrähte zugeleitet und seine Intensität durch

ein eingeschaltetes Galvanometer beobachtet. Als die Elektroden des auf etwa 300° C. erhitzten Apparates mit 30 Bunsenelementen verbunden waren, betrug die Stromstärke anfangs 24000 Mikroampère (Mikroampère = Amp. 10^{-6}), nach Verlauf einer Stunde war sie auf 20 Mikroampère gesunken. Dies Resultat ist nicht ausschliesslich durch galvanische Polarisation erklärbar, da diese den Wert von etwa 30 Bunsenelementen haben müsste, um einen derartigen Stromabfall zu bedingen. Warburg findet die Ursache dieser Erscheinung vielmehr in der Ausbildung einer schlecht leitenden Schicht von Kieselsäure, hervorgerufen durch die elektrolytische Wirkung des Stromes an der Anode. Die Kieselsäureschicht muss den Apparat in den Zustand eines Kondensators versetzen, in welchem diese das Dielektrikum, das Quecksilber an der Anode einerseits und die leitende Glasmasse anderseits die Belegungen bildet. Warburg prüfte nunmehr die Glaszelle bei 300° C. daraufhin und fand die Kapazität des so erhaltenen Kondensators zu $C = 0{,}56$ Mikrofarad, resp. unter Berücksichtigung der Oberfläche der Kieselsäureschicht pro Quadratcentimeter zu $C' = 0{,}0221$ Mikrofarad, in zwei anderen Fällen fand er im Mittel $C' = 0{,}0199$ Mikrofarad. Wendet man eine geringere elektromotorische Kraft als 30 Bunsenelemente zur Elektrolyse an, so muss die Kieselsäureschicht dünner werden, mithin die Kapazität des Kondensators wachsen. Dies fand Warburg mit 15 Bunsenelementen bestätigt. Es ergab sich dann $C' = 0{,}0414$. Die von Warburg an erhitztem Glase beobachteten Erscheinungen scheinen einen Analogiefall zu der Polarisation von Aluminiumelektroden in wässeriger Lösung abzugeben. Die Kieselsäureschicht gibt sich dem Auge zu erkennen, indem sie nach Warburg die Farben dünner Blättchen zeigt. Wählt man als Anode bei der Elektrolyse des Glases Natriumamalgam, so wird die Bildung der Schicht verhindert. Auch lässt sich die Schicht durch anhaltendes Abreiben mit Natriumamalgam vom Glase wieder beseitigen, haftet jedoch sehr hartnäckig. Mit Hilfe einer Natriumamalgamelektrode kann man die Produkte der Elektrolyse des Glases bestimmen (siehe hierüber Teil I, S. 190; Teil II, S. 104).

E. Warburg und F. Tegetmeier („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 32. S. 442 [1887]) untersuchten ferner die Polarisation in erhitzten Kristallen von Quarz, Turmalin, Topas, Kalkspat, Augit, Schwefelzink, Flussspat, Steinsalz, Beryll. Bei Quarz, Kalkspat und Augit fanden sie Polarisationen, die sich durch Ausbildung eines Rückstromes äusserten. Beim Quarz sind sie geneigt, eine von der dielektrischen und elektrolytischen verschiedene Polarisation anzunehmen.

In einer weiteren Arbeit fanden E. Warburg und F. Tegetmeier („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 35, S. 455 [1888]) die elektrolytische Leitung und Polarisation des Bergkristalles auf.

2. Einfluss der Temperatur.

Die vorstehende Zusammenstellung lässt erkennen, dass die Kenntnis der Polarisation bei der Elektrolyse geschmolzener Salze, sowie die Methodik ihrer Erforschung zur Zeit, als R. Lorenz (1899) seine Untersuchungen in dieser Richtung begann, kaum über die ersten Anfänge qualitativer Erkenntnis hinausgekommen waren. Die erste ausführlichere Arbeit über die Polarisation in geschmolzenen Elektrolyten rührt von R. Lorenz und V. Czepinski (V. Czepinski, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 19, S. 208 [1899]) her, und dieselbe schliesst sich in Auffassung und Methodik noch vielfach dem in der früheren Literatur vorhandenen Standpunkte an, der wesentlich in der Unkenntnis der Störungen besteht, welche bei derartigen Untersuchungen auftreten können. R. Lorenz und V. Czepinski versuchten, ebenso wie Poincaré, die Formel von Gibbs-Helmholtz auf die von ihnen erhaltenen Resultate anzuwenden, ein Vorgehen, das, wie wir heute, nachdem die Störungen der Polarisation in geschmolzenen Elektrolyten besser bekannt sind, wissen, als damals etwas verfrüht erscheinen mag. Gerade die hierbei sich ergebenden Abweichungen wurden jedoch der Anlass zu späteren genaueren Untersuchungen, welche zur Erkenntnis der, die Polarisation bei der Elektrolyse geschmolzener Salze störenden Faktoren, in ähnlicher Weise geführt haben, wie dies bei den Störungen des Faradayschen Gesetzes (siehe Teil II, Seite 32) geschehen war, und die übrigens damit zusammenhängen. Wenn nun demgemäss die Arbeit von R. Lorenz und V. Czepinski, insoweit sie sich auf die Anwendung der Formel von Gibbs-Helmholtz auf die Elektrolyse geschmolzener Salze bezieht, heute als teilweise überholt angesehen werden darf, so liefert uns dieselbe doch anderseits eine Reihe von Polarisationswerten, die der Wahrheit genügend nahe liegen, um die allgemeinen Grundzüge des Zusammenhanges der Polarisation in geschmolzenen Elektrolyten mit anderen Faktoren, z. B. der Temperatur, sehr wohl erkennen zu lassen. Überdies haben spätere Untersuchungen dargetan, dass bei einzelnen Verbindungen, z. B. bei den Silbersalzen, die von Lorenz und Czepinski erhaltenen Potentialwerte tatsächlich verhältnismässig schon recht gute sind. Es ist daher in folgendem die Arbeit von R. Lorenz

und V. Czepinski in dem Sinne wiedergegeben, als ihre Resultate heute noch Wichtigkeit besitzen.

Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze muss die Einwirkung der Schmelze auf die Gefässwände möglichst ausgeschlossen werden. Gefässe aus Glas und Porzellan eignen sich, sachgemäss verwendet, sehr gut für derartige Beobachtungen. Nur dürfen auch in diesen Gefässen keine Alkali- und Erdalkalimetalle während der Elektrolyse entstehen. Für die Gestalt der Zersetzungszelle waren folgende zwei Umstände massgebend. Erstens sollte die Kohlekathode immer im Kontakt mit dem flüssigen Metall sein, welches sich am Boden des Zersetzungsrohres abschied. Zweitens sollte das Hinüberdiffundieren der Anodengase aus dem Anoden- in den Kathodenraum möglichst verhindert werden, um den störenden Depolarisationswirkungen derselben auszuweichen. Deshalb wurden Röhren von beistehender Form (Fig. 1) verwendet.

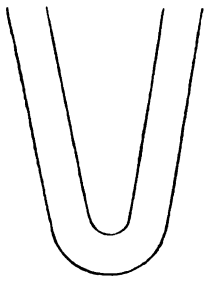


Fig. 1.

Jeder Schenkel dieser Zersetzungsröhre war 18 bis 20 cm lang. Der Durchmesser war 1,5 bis 2,0 cm. Je spitzer der Biegungswinkel ist, desto vorteilhafter ist das Rohr für die Polarisationsmessungen. Steckt man in ein solches eine Kohle-Elektrode bis zum Boden, so ist man immer sicher, dass dieselbe im Kontakt mit dem abgeschiedenen flüssigen Metall sich befindet. Der Abstand zwischen der Gaselektrode und der Metallelektrode betrug 5 bis 6 cm. Beobachtungen über die Polarisation in geschmolzenen Elektrolyten werden am besten unter Verwendung von möglichst reinen Kohle-Elektroden ausgeführt. Platinelektroden werden leicht sowohl an der Anode, wie auch an der Kathode angegriffen. Bei den ausgeführten Messungen kamen als Elektroden zylindrische Kohlenstäbe von 6 bis 6,5 mm, bezw. 4 bis 4,5 mm Durchmesser von C. Conradty in Nürnberg zur Verwendung. Der spezifische Widerstand (Widerstand eines Kohlenfadens von 1,063 m Länge und 1 qmm Querschnitt) der dickeren und dünneren Kohlenstäbe wurde bei Zimmertemperatur zu ungefähr 63 bis 65 Ohm gefunden. Es wurden verschiedene Stäbe in dieser Weise untersucht, die eine befriedigende Übereinstimmung zeigten: die Unterschiede des spezifischen Widerstandes betrugen nie mehr als 2 bis 3 Ohm. Diese Unterschiede können aber auch von schlechtem Kontakt der Kohlen mit den Klemmen (hohle Messingzylinder, in denen die Kohlenstäbe mit Schrauben befestigt wurden) herrühren. Aus diesen Messungen konnte man wohl auf die annähernd gleichmässige Zusammensetzung

dieser Kohlenstäbe schliessen. Das stundenlange Kochen kleiner Stücke in konzentrierter Salpetersäure oder in Königswasser und das nachherige Verdampfen der Säure gab keinen Rückstand. Endlich wurden 1,02 g in Pulverform in einer kleinen viereckigen Platinschale auf der Gebläseflamme verbrannt. Der Rückstand betrug 0,005 g oder 0,5 %. Die Kohle-Elektroden besitzen in hohem Masse die Eigenschaft, auch in der Glühhitze von Gasen durchdrungen zu werden und wirken ganz und gar platinierten Platinelektroden analog. Die Beladungskapazitäten der Kohle-Elektroden sind recht erhebliche. Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers nach Le Chatelier gemessen, wie es nach den Angaben der Reichsanstalt mit Thermoskop von den Firmen Keiser & Schmidt in Berlin und W. C. Heraeus in Hanau geliefert wird. Um es vor der Einwirkung

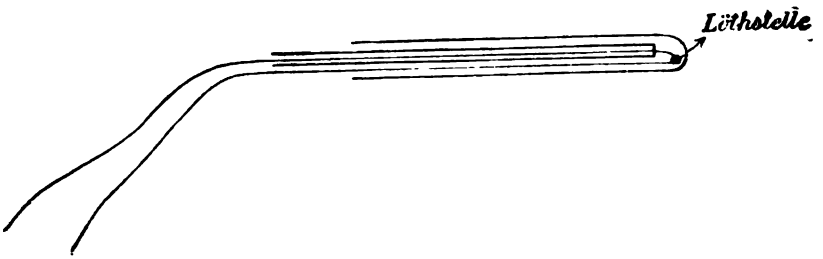


Fig. 2.

der geschmolzenen Substanzen und dadurch vor rascher Zerstörung zu bewahren, wurde es von einem an einem Ende zugeschmolzenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase umhüllt und so in die Schmelze hineingesteckt. Um nun auch die beiden Drähte voneinander zu isolieren, wurde einer durch ein engeres, beiderseits offenes Rohr hindurchgesteckt (Fig. 2). Als Heizofen diente das zylindrische Schamottegefäss eines Fletcherofens (siehe Fig. 3). Der äussere Durchmesser betrug 22 cm, der innere 13 cm, Wandstärke 4,5 cm, Höhe 16 cm. Nahe am Boden besitzt dieser Ofen die kreisrunde Mündung von 4 cm Durchmesser, in welche die Flammenöffnung des Brenners hineinpasst. Diametral entgegengesetzt, aber am oberen Rande des Ofens, wird eine Kerbe eingefeilt, die den Ausfluss der Verbrennungsprodukte gestattet. In den runden Schamottedeckel von 5,5 cm Dicke und 22 cm Durchmesser wird eine Öffnung in der Gestalt eines Bisquits ausgebohrt. Durch diese ragen die beiden Schenkel des V-Rohres heraus. Die näheren Dichtungen wurden mit Asbestpappe bewirkt. Als Bad benutzt man bei derartigen Versuchen am besten einen Tiegel aus feuerfestem Ton, der mit feinem Sand gefüllt wird. Ein der-

artiges Bad hält die Temperaturen viel konstanter, als die mit Unrecht vielfach angewendeten Metallbäder. Die Erwärmung muss möglichst langsam und allmählich eingeleitet werden. Ausserdem ist es vorteilhaft, den Tiegel mit einem Brei aus Kaolin und Wasser auszuschmieren und das Zersetzungsrohr sorgfältig mit einem Streifen dünnen Asbestpapieres zu umwickeln, um die Feuergase von dem Glasrohr abzuhalten. Erwärmt man nun in 20 bis 25 Minuten bis über 700°, so ist es nicht möglich, eine gleichmässige Durchwärmung der Sandmasse im Tiegel zu erzielen. Durch Hineinstecken des Pyrometers an verschiedenen Stellen der Sandmasse bemerkt man Temperaturunter-

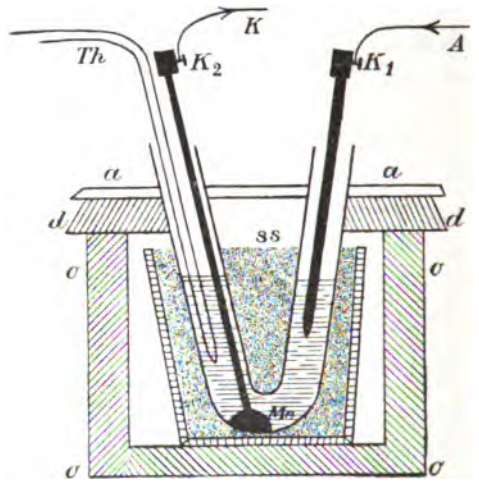


Fig. 3. *A* Kohleanode; *K* Kohlekathode; *Th* Zuleitungsdrähte des Pyrometers; $K_1 K_2$ Klemmen; *d d* Schamottedeckel; *a a* Asbestpappe; *o o* Schamotteofen; *s s* Sand: *Me* Metallregulus.

schiede von manchmal 40 bis 50°. Man löscht daher die Flamme aus und beobachtet bei sinkender Temperatur. Die Zeit zwischen dem Auslöschen der Flammen und dem Moment, wo die Temperatur zu sinken beginnt, betrug gewöhnlich 6 bis 8 Minuten. In dieser Zwischenzeit vollzieht sich der Temperaturausgleich in der Sandmasse. Durch sorgfältige Vorversuche hat man sich zu überzeugen, dass kein Temperaturunterschied zwischen dem einen und dem anderen Schenkel des Zersetzungsrohres mit Hilfe des Pyrometers zu konstatieren ist. Dass die Temperaturverteilung in der Schmelze ganz gleichmässig ist, lässt sich auch dadurch konstatieren, dass zwei Kohle-Elektroden, in dieselbe getaucht und mit dem Galvanometer verbunden, einen Ausschlag von 0,02 bis 0,04 Volt ergeben, solange der Brenner in der Tätigkeit ist. Es ist ein Thermostrom, welcher

vielleicht durch Konvektionsströme in der Flüssigkeit unterstützt wird. Löscht man nun aber die Flammen aus, so geht der Ausschlag in einigen Minuten vollständig bis auf Null zurück. Die letztere Kontrolle auf Thermoströme soll bei derartigen Versuchen niemals versäumt werden. Die Abkühlung des Ofens geht verhältnismässig langsam vor sich. War das ganze System bis auf 800 ° erwärmt, so braucht es $2^1/_2$ bis 3 Stunden, um auf gewöhnliche Temperatur zu kommen. Im Durchschnitt sinkt also die Temperatur während je 1 bis 2 Minuten um je 10°.

Die hier befolgte Methode der Polarisationsmessung besteht darin, den elektrischen Strom durch die elektrolytische Zelle einige Zeit lang durchgehen zu lassen, dann auszuschalten und in demselben Moment die Polarisationszelle mit dem Galvanometer zu verbinden. Aus dem Ausschlag kann man die elektromotorische Gegenkraft berechnen, falls das Galvanometer mit einer bekannten elektromotorischen Kraft geeicht ist. Dabei kann man sich entweder nach dem ersten oder nach dem konstanten Ausschlag des Galvanometers richten. Das letztere ist nur dann möglich, wenn die Kapazität der Polarisationszelle gross genug ist. Bei allen hier untersuchten Polarisationszellen war das der Fall. Das Galvanometer machte drei bis fünf Schwingungen und blieb an einer Stelle **meistens einige Sekunden, manchmal aber eine ganze Minute stehen.** Dann ging es langsam zur Ruhelage. Insbesondere besitzen die hier untersuchten Polarisationszellen verhältnismässig bedeutende Kapazität bei relativ niederen (unter 500 °) Temperaturen. Bei diesen Temperaturen war es sogar manchmal möglich, den Ausschlag zu kommutieren.

Als Messinstrument bewährte sich das empfindliche D'Arsonvalgalvanometer von M. Th. Edelmann in München von der Empfindlichkeit von etwa 10^9 Amp. Stromstärke. Um den Widerstand der Polarisationszellen vernachlässigen zu können, schaltet man vor das Galvanometer einen Graphitwiderstand von etwa 2 Megohm. Die Eichung des Galvanometers als Voltmeter wird mittels eines Clarkelementes vorgenommen. Die Schaltung bestand aus drei Stromkreisen. Der Hauptstromkreis enthielt, in Serie geschaltet, die Akkumulatorenbatterie, aus zwölf hintereinander geschalteten Akkumulatoren, einen Kurbelrheostaten, welcher die Änderung der Klemmenspannung und der Stromstärke der Batterie gestattete, dann zwei Stromschlüssel, mittels deren die beiden Pole der Batterie auf einmal ein-, bezw. ausgeschaltet werden konnten, das Ampèremeter, das die Intensität des elektrolysierenden Stromes zeigte, und endlich die Polarisationszelle.

Ein im Nebenschluss befindliches Voltmeter zeigt die Klemmenspannung. Der zweite Stromkreis enthielt die Polarisationszelle, den Kommutator, den Graphitwiderstand und das d'Arsonvalgalvanometer. Der dritte Stromkreis bestand endlich aus dem Gebrauchsclark, den beiden Kommutatoren, dem Graphitwiderstand und dem Galvanometer. Der eine Kommutator diente dazu, um den Polarisationsstrom gelegentlich zu kommutieren, der andere gestattete, den dem Clarkelement entnommenen Strom zu kommutieren.

Die Untersuchung gestaltet man am besten in der Art, dass man sich vorher eine qualitative Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse der untersuchten Verbindungen dadurch verschafft, dass diese nicht im Sandbade, sondern einfach an der Luft in einem nicht so stark gebogenen Zersetzungsrohr elektrolysiert werden. Dabei wird der Gang der Klemmenspannung, der Stromintensität und alles übrige, was sich chemisch im Zersetzungsrohre abspielt, beobachtet. Die Substanz kam in das stark gebogene Zersetzungsrohr (Fig. 1) und samt diesem in das Sandbad. Nun wurde diese Substanz, je nach den Umständen, 1 bis $1^1/_2$ Stunde und mehr elektrolysiert, um genügende Mengen (10 bis 20 g) des flüssigen Metalles niederzuschlagen. War das geschehen, so folgten die Messungen der Polarisation bei sinkender Temperatur und in Intervallen von 20, bezw. 40°. Diese Messungen wurden gewöhnlich bis zum Schmelzpunkt des betreffenden Salzes oder, wenn das feste Salz den Strom leitete und die Elektroden sich noch polarisierten, bis etwa 100° unter den Schmelzpunkt verfolgt. Um die Zelle zu polarisieren, wurde der Hauptstrom gewöhnlich auf 1 Minute, bezw. 30 Sekunden geschlossen, um die die Kohleanode umgebenden Schichten der Schmelze möglichst mit dem abgeschiedenen Halogen zu sättigen. Dann wurde mit der einen Hand mit Hilfe der beiden Stromschlüssel der Hauptstrom ausgeschaltet und in demselben Moment mit der anderen Hand die Polarisationszelle mit dem Galvanometer verbunden. Nach einigen (acht bis fünf) Schwingungen verweilte das Galvanometer einige Sekunden auf einem bestimmten Teilstrich der Skala, welcher als konstanter Ausschlag angenommen wurde. Aus dem Vergleich dieses Ausschlages mit demjenigen des Gebrauchsclarks wurde die elektromotorische Kraft der Polarisation berechnet. Die Temperatur wurde jedesmal vor und nach der Polarisationsablesung notiert, und da die Polarisationsablesung höchstens 15 Sekunden in Anspruch nahm, so betrug der Unterschied zwischen zwei abgelesenen Temperaturen höchstens 2 bis 3°. Aus diesen beiden Temperaturen wurde gewöhnlich das Mittel genommen.

Um die so gewonnenen Werte der Polarisation auf andere Weise zu kontrollieren, wurden auch die elektromotorischen Kräfte von Ketten, die nach dem Typus:

$$\underset{\text{fl.}}{C \cdot Me} \mid \underset{\text{fl.}}{Me Cl_2} \mid \underset{\text{gasf.}}{Cl \cdot C}$$

zusammengesetzt waren, bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Sie wurden einfach dadurch hergestellt, dass als Gaselektrode direkt der anodische Kohlenstab diente. Zu diesem Zweck wurden Dochtkohlen ohne Dochtmasse gewählt. Durch diese wurde aus konzentrierter (rauchender) Salzsäure elektrolytisch entwickeltes Chlor in die Schmelze geleitet. Es genügte eine mit Wasser gefüllte Waschflasche, um die mitgeschleppten Säuredämpfe aufzuhalten, dann zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und endlich ein Koksturm mit Schwefelsäure zur vollständigen Trocknung. Das trockene Gas gelangte dann aus dem Koksturm durch einen Kautschukschlauch direkt in die Dochtkohle und daraus, diese umspülend, in die Schmelze. Um einen konstanten Ausschlag am Galvanometer zu bekommen, war es wichtig, den Chlorstrom von passender Stärke zu wählen, was durch sorgfältige Regelung der Stromstärke zur Entwicklung desselben am feinsten zu erreichen war.

Man erhält so ganz konstante Ketten, die, mit dem Galvanometer verbunden, einen stationären Ausschlag geben, den man natürlich dann auch kommutieren kann. Vorsicht ist hier nur in Bezug auf den Sauerstoffgehalt des Chlors geboten.

Zinkchlorid. Durch Erhitzen ist es nicht möglich, das Zinkchlorid vom Wasser zu befreien (siehe hierüber Teil I, S. 133).

Taucht man die vorher durchgeglühten Kohle-Elektroden in das geschmolzene Chlorzink und schliesst den Strom, so sieht man schwarze Wolken von der negativen Kohle sich ablösen und sich bis in den positiven Schenkel des V-Rohres zerstreuen. Nach einigen Minuten der Elektrolyse wird der anfangs klare und durchsichtige Elektrolyt ganz trübe und dunkel. Dabei entweicht an der negativen Elektrode Wasserstoff, an der positiven Chlor, welches wahrscheinlich sauerstoffhaltig ist. Erst nach einiger Zeit, wenn die Hauptmenge des Wassers durch den Strom zersetzt ist, beginnt die Zinkabscheidung. In dem Masse, wie die Zinkabscheidung zunimmt, lässt die Wasserstoffentwicklung immer mehr und mehr nach. In derselben Zeit beobachtet man ein stetes Ansteigen der Stromintensität und einen entsprechenden Abfall der Klemmenspannung. Misst man die Polarisation, so beobachtet man ein stetiges Ansteigen der Werte derselben. Hört die Wasserstoffentwicklung auf, so bleiben

Stromintensität und Klemmenspannung beinahe unverändert. In demselben Momente ist auch das Polarisationsmaximum erreicht. Zur Illustration möge folgendes Beispiel dienen. Die Menge des Zinkchlorids war etwa 140 g. Der Abstand zwischen den Elektroden war etwa 2,5 cm. Die nachstehende Tabelle zeigt den Gang der Stromintensität, der Klemmenspannung und der von Zeit zu Zeit gemessenen Polarisation. Die Elektrolyse dauerte im ganzen 3 Stunden und 17 Minuten. Während der ersten 2 Stunden der Elektrolyse schwankte die Temperatur zwischen 630 bis 660°, während der letzten Stunden zwischen 590 bis 920°. Unter z sind die Zeiten in Minuten, von Anfang der Elektrolyse an, gezählt, unter J Stromintensitäten, unter ΔP Klemmenspannungen und unter p Polarisationswerte angegeben.

z Minuten	J Ampère	ΔP Volt	p Volt
Strom geschlossen	2,4	22,5	—
7	3,0	21,9	0,830
22	3,0	21,9	—
46	3,0	21,8	0,874
63	3,5	21,2	—
75	4,0	20,8	—
128	4,3	20,5	1,186
146	4,3	20,5	1,382
185	4,5	20,4	1,415
197	4,5	20,3	1,415

Nach 7 Minuten der Elektrolyse sieht man noch keine Zinkabscheidung. Die Polarisation 0,830 Volt entspricht vielleicht der elektromotorischen Kraft der Gaskette:

$$C \mid H_2 \mid \underset{\text{geschm.}}{Zn\,Cl_2\,O} \mid \begin{matrix} Cl_2 \\ O_2 \end{matrix} C$$

zwischen 630 bis 660°. Erst nach 20 Minuten der Elektrolyse beginnt die Zinkabscheidung. Nach 46 Minuten geht dieselbe schon merklich vor sich, aber der Polarisationswert 0,874 Volt ist immer noch zu niedrig. Nach 75 Minuten hat die Wasserstoffentwicklung stark nachgelassen und wird immer mehr und mehr durch die Zinkabscheidung ersetzt. Von hier an beginnt der anfangs schwarze Elektrolyt sich mehr und mehr zu klären. Die schwarze Substanz (siehe Teil I, S. 149) setzt sich allmählich am Boden ab. Nach 128 Minuten der Elektrolyse hat die Stromintensität den Wert 4,3 Amp., die Klemmenspannung den Wert 20,5 Volt, und man sieht nur Spuren von Wasserstoff entweichen. Der Elektrolyt ist wiederum ganz klar geworden, wie derselbe vor Beginn der Elektrolyse war. Er ist „elektrolytisch entwässert“ (siehe Teil I, S. 135, Zeile 10 von unten und das

Folgende). Die Polarisation hat schon den Wert 1,186 Volt erreicht, welcher Wert wahrscheinlich durch die Beimengung des Wasserstoffes zum Zink etwas heruntergedrückt erscheint. Von hier an steigen die Polarisationswerte sehr rapide bis zu 1,415 Volt. Die letzte Grösse stellt das Maximum der Polarisation zwischen 590 bis 620° dar. Während der letzten Stunde der Elektrolyse bleiben Stromintensität, Klemmenspannung und Polarisation beinahe unverändert. Ist man so weit gekommen, so hat man es mit ganz wasserfreiem Chlorzink zu tun.

Es wurden folgende drei Versuchsreihen ausgeführt.

Für die erste Versuchsreihe wurden etwa 165 g Zinkchlorid genommen und erst durch Elektrolyse entwässert. Nachdem die Entwässerung erreicht war, wurde das Zinkchlorid in das für die Polarisationsmessungen bestimmte Rohr (Fig. 1) umgegossen, so dass der flüssige Zinkregulus samt dem Zinkstaub im alten Rohr zurückblieb. Das so umgegossene Chlorzink kam in den Schmelzofen (Fig. 3) und wurde der weiteren Elektrolyse unterworfen, um eine genügend grosse Menge des metallischen Zinks niederzuschlagen und so eine Metallelektrode herzustellen. Jetzt wurde die Polarisation in Temperaturintervallen von 20, bezw. 30° gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Strom 1 Minute lang geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke war dabei 3,5 bis 4.0 Amp.

Die zweite Versuchsreihe wurde folgendermassen ausgeführt. Es wurde eine frische Portion (etwa 80 g) des Zinkchlorids elektrolytisch entwässert. Nachdem dieses Zinkchlorid in das Zersetzungsrohr umgegossen und darauf in den Schmelzofen eingesetzt war, wurde es noch 5 Minuten lang elektrolysiert, um das während des Umgiessens aufgenommene Wasser zu entfernen. Dann wurde mittels einer Dochtkohle in einen Schenkel des Zersetzungsrohres elektrolytisch aus konzentrierter Salzsäure (siehe oben) gewonnenes Chlor eingeleitet. Als Metallelektrode diente der bei der Entwässerung gewonnene Zinkregulus, welcher in den zweiten Schenkel des Zersetzungsrohres vorsichtig hineingesenkt wurde. Die elektromotorische Kraft der Kette:

$$C \mid \underset{\text{fl.}}{Zn} \mid \underset{\text{fl.}}{ZnCl_2} \mid \underset{\text{Gas}}{Cl_2} \mid C$$

wurde in Temperaturintervallen 30, bezw. 40° gemessen.

Bei der Ausführung der dritten Versuchsreihe wurde die Entwässerung des Zinkchlorids in dem für die Polarisationsmessungen bestimmten Rohre, das im Schmelzofen sich befand, ausgeführt. Die

Zinkchloridmenge war dabei etwa 70 g. Nachdem die Entwässerung erreicht wurde, folgte die Messung der Polarisation, ohne das entwässerte Salze umzugiessen. Um die Zelle zu polarisieren, wurde der Strom vor jeder Galvanometerablesung auf 30 Sekunden geschlossen. Die Stromstärke war dabei 2,5 Amp.

Um zu zeigen, wie die einzelnen Messungsreihen miteinander stimmen, sind jeder derselben einige Zahlenwerte entnommen und diese tabellarisch nebeneinander gestellt.

1. Versuchsreihe			2. Versuchsreihe		3. Versuchsreihe	
t (Grad)	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
408	1,5719		1,5667		1,5909	
		0,000 745		0,000 740		0,000 832
488	1,5123		1,5075		1,5243	
		0,000 657		0,000 617		0,000 617
548	1,4729		1,4705		1,4873	
		0,000 788		0,000 767		0,000 987
638	1,4020		1,4015		1,3985	
		0,002 218		0,001 723		0,001 978
718	1,2246		1,2636		1,2403	

In dieser Tabelle bedeutet t die Temperatur (in gewöhnlicher Zählung), ε die elektromotorische Kraft der Polarisation in Volt und $\frac{d\varepsilon}{dt}$ den Temperaturkoëffizienten derselben.

Meistens sind die Abweichungen der Zahlen kleiner als 1,5 bis 2 Prozent, nur bei ziemlich hohen Temperaturen erreichen sie 2 bis 3 Prozent. Der Temperaturkoëffizient und dessen Änderung mit der Temperatur ist auch in allen drei Fällen beinahe identisch.

In der nebenstehenden Tabelle sind die Polarisationswerte, die man bei der Elektrolyse des geschmolzenen Zinkchlorids bei verschiedenen Temperaturen beobachtet, zusammengestellt. Diese Werte stellen die Mittelwerte aus den drei oben teilweise mitgeteilten Messungsreihen dar.

Wie man aus der Tabelle sieht, sinkt die Polarisation mit steigender Temperatur, und zwar desto rascher, je näher man an den Siedepunkt des Zinkchlorids gelangt, welcher nach V. Meyers genauer Bestimmung bei 730° liegt. Der Nullpunkt der Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Zinkchlorids liegt wahrscheinlich bedeutend höher, als der Siedepunkt dieser Substanz, da bei 728°, also nur ein paar Grad unter dem Siedepunkt, die Polarisation noch 1,2089 Volt beträgt.

Unter 400°, also unter dem Schmelzpunkt des Zinkes, der nach V. Meyer bei 419° liegt, wächst die Polarisation noch etwas, aber nur sehr langsam. Bei 370° beträgt sie 1,585 Volt und behält diesen

t Grad	ε	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
408	1,577	
		0,000 740
428	1,562	
		0,000 820
448	1,545	
		0,000 780
468	1,570	
		0,000 750
488	1,515	
		0,000 730
508	1,501	
		0,000 680
528	1,487	
		0,000 548
568	1,465	
		0,000 745
588	1,450	
		0,000 810
608	1,434	
		0,001 095
628	1,412	
		0,001 140
648	1,389	
		0,001 275
668	1,364	
		0,001 820
688	1,327	
		0,002 800
708	1,271	
		0,003 100
728	1,209	

Wert bis zu 290°. Unter 290° sinkt die elektrische Leitfähigkeit des Chlorzinks rapide, die Zelle polarisiert sich sehr schlecht und die Polarisation sinkt. Zwischen 250 bis 260°, also beim Schmelzpunkt des Chlorzinks, gibt die Zelle, verbunden mit dem Galvanometer, schon keinen Ausschlag mehr. Ausserdem wird in der Nähe des Schmelzpunktes das Salz zähe, wodurch ein schlechter Kontakt zwischen den Kohle-Elektroden und der Schmelze bedingt wird. Diese Umstände verhinderten die weitere Verfolgung der Polarisation bis zum Schmelzpunkt und unter denselben.

Zinkbromid. Das Zinkbromid muss ebenso wie das Zinkchlorid durch Elektrolyse entwässert werden, ehe es für die Messungen verwendet werden kann.

Es wurden folgende zwei Messungsreihen ausgeführt. Für die Ausführung der ersten Messungsreihe wurden etwa 180 g wasserhaltiges Zinkbromid genommen, durch die Elektrolyse vollständig entwässert und in das Zersetzungsrohr umgegossen. Dieses entwässerte Salz wurde im Schmelzofen noch weiter elektrolysiert, um eine bestimmte Menge des flüssigen Metalles niederzuschlagen. Dann wurde die Polarisation bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde die Zelle 1 Minute lang polarisiert. Die dabei angewandte Stromintensität war 1 bis 1,4 Amp.

Diese Messungen wurden bis 340°, also 50° unter dem Schmelzpunkt des Zinkbromids, fortgesetzt.

Die zweite Messungsreihe wurde ebenso mit dem vorher entwässerten Bromzink ausgeführt. Die Zelle wurde jetzt aber nur 40 Sekunden vor jeder Galvanometerablesung polarisiert. Die dabei angewandte Stromstärke war 2,0 Amp. Diese Messungen wurden auch bis 340° fortgesetzt.

Um zu zeigen, wie die beiden Messungsreihen miteinander stimmten, sind jeder derselben einige Zahlen entnommen, und diese tabellarisch nebeneinander gestellt.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
340	1,3315		341	1,3665	
		0,000 378			0,000 560
442	1,2929		436	1,3133	
		0,000 814			0,000 919
530	1,2213		535	1,2223	
		0,001 452			0,001 478
580	1,1487		595	1,1336	
		0,003 135			0,003 685
651	0,9261		657	0,9051	

Wie bei der Elektrolyse des geschmolzenen Zinkchlorids, so fällt auch hier die Polarisation mit steigender Temperatur desto stärker ab, je näher man dem Siedepunkte der Substanz ist. Dementsprechend wächst der negative Temperaturkoëffizent seiner absoluten Grösse nach sehr stark an. Es wurden folgende Polarisationswerte erhalten.

t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
340	1,349	
		0,000 493
360	1,349	
		0,000 610
390	1,334	
		0,000 673
410	1,322	
		0,000 860
440	1,302	
		0,000 900
460	1,285	
		0,000 935
480	1,267	
		0,000 997
500	1,248	
		0,001 103
530	1,218	
		0,001 705
560	1,185	
		0,002 630
580	1,151	
		0,003 550
610	1,072	
		0,003 510
630	1,001	
		0,003 850
650	0,930	
670	0,853	

Bleichlorid. Das Arbeiten mit Bleichlorid ist nicht so umständlich, wie mit Zinkchlorid oder Zinkbromid, da das Bleichlorid vollkommen wasserfrei ist.

Es wurden fünf Messungsreihen ausgeführt.

Die erste wurde mit 116 g Bleichlorid ausgeführt. Um die Metallelektrode zu erzeugen, wurde das Chlorid im Schmelzofen 50 Minuten lang elektrolysiert, wobei die Stromstärke zwischen 7,0 bis 8,5 Amp. schwankte. Dann wurde die Polarisation bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde die Zelle 1 Minute lang polarisiert, wobei die Stromstärke 6,0 bis 6,5 Amp. betrug.

Um zu sehen, ob die Polarisationswerte von der Dauer der vorherigen Elektrolyse abhängig sind, wurden bei der zweiten Messungsreihe etwa 170 g Bleichlorid zuerst $1^1/_2$ Stunde lang elektrolysiert, wobei die Stromstärke 9,2 bis 10,5 Amp. betrug, und dann in das Zersetzungsrohr umgegossen. Der umgegossene Elektrolyt wurde im Schmelzofen der weiteren Elektrolyse unterworfen, die eine Stunde dauerte. Dann wurde die Polarisation gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Hauptstrom auf 1 Minute geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke betrug dabei 9 bis 10 Amp.

Die dritte Messungsreihe wurde mit demjenigen Bleichlorid ausgeführt, welches für die Ausführung der ersten Messungsreihe diente. Das alte Rohr wurde zerschlagen, das Salz samt dem Metallregulus in ein neues Zersetzungsrohr hineingebracht und im Schmelzofen bis auf 800° erhitzt. Anstatt die Zelle mit dem Strome

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe			3. Messungsreihe			4. Messungsreihe			5. Messungsreihe		
t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
467	1,2657		466	1,2614		467	1,2625		467	1,2823		465	1,2852	
		0,000 719			0,000 692			0,000 734			0,000 758			0,000 813
567	1,1938		556	1,1991		559	1,1950		567	1,2065		560	1,2080	
		0,000 648			0,000 692			0,000 479			0,000 741			0,000 760
657	1,1355		646	1,1368		649	1,1519		647	1,1472		650	1,1396	
		0,000 626			0,000 693			0,001 115			0,000 792			0,000 847
707	1,1042		706	1,0952		709	1,0850		707	1,0997		710	1,0888	
		0,000 692			0,001 187			0,000 992			0,001 161			0,000 725
767	1,0627		766	1,0240		769	1,0255		767	1,0300		750	1,0598	

zu polarisieren, wurde mittels einer Dochtkohle das elektrolytisch dargestellte Chlor in die Schmelze eingeleitet und die elektromotorische Kraft der Kette

$$C \underset{\text{fl.}}{|} Pb \underset{\text{fl.}}{|} PbCl_2 \underset{\text{Gas}}{|} Cl \,|\, C$$

bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Die vierte Messungsreihe wurde mit einer frischen Portion Bleichlorid und ähnlich der ersten Messungsreihe ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass im letzten Falle die Zelle mit kleineren Stromstärken, die zwischen 2,0 bis 2,5 Amp. schwankten, polarisiert wurde, um zu sehen, ob die Polarisationswerte von der Stromdichte abhängig sind.

Die fünfte Messungsreihe wurde endlich folgendermassen ausgeführt. Es wurden etwa 120 g frisches Bleichlorid in das Zersetzungsrohr (Fig. 1) hineingebracht und im Schmelzofen bis auf 750° erhitzt. Dieses Bleichlorid wurde nicht elektrolysiert. Als Metallelektrode diente einer von den früher gewonnenen Bleireguli, welcher vorsichtig in den einen Schenkel des Zersetzungsrohres hineingesenkt wurde. In den anderen Schenkel des Rohres wurde mittels einer Dochtkohle das elektrolytisch dargestellte Chlor hineingeleitet. Es wurde also wiederum die Kette

$$C \underset{\text{fl.}}{|} Pb \underset{\text{fl.}}{|} PbCl_2 \underset{\text{Gas}}{|} Cl \,|\, C$$

bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Um zu zeigen, wie die einzelnen Messungsreihen miteinander stimmen, sind jeder derselben einige Zahlenwerte entnommen und tabellarisch (siehe S. 23) nebeneinandergestellt.

Wie man sieht, stimmen die Zahlenwerte der einzelnen Messungsreihen meistens bis auf 1 bis 2 Prozent überein. Aus der Übereinstimmung zwischen der ersten, zweiten und vierten Messungsreihe folgt, dass auch hier, wie beim Chlor- und Bromzink, die Polarisation von der Stromdichte fast unabhängig ist. Aus der Übereinstimmung der fünften Messungsreihe mit den übrigen darf man schliessen, dass die Beschaffenheit des Bleichlorids durch die fortwährende Elektrolyse gar nicht oder nur sehr wenig verändert wird. Nur über 700° erreichen die Abweichungen zwischen den einzelnen Messungsreihen etwa 4 Prozent. Bei allen hier untersuchten Substanzen zeigte es sich, dass, je näher man dem Siedepunkt einer Substanz kommt, desto kleiner wird die Kapazität der entsprechenden Polarisationszelle, und eine genaue Messung der Polarisation ist nach der hier üblichen Methode nicht mehr möglich, da die Polarisationszelle nach dem Ausschalten des Hauptstromes sich sehr rasch

erschöpft. In diesem Temperaturgebiet sind denn auch überall die grössten Abweichungen zwischen den einzelnen Messungsreihen vorhanden.

Erstarrt leitet das Bleichlorid die Elektrizität bis zu 400°. Bei noch niederen Temperaturen scheint die Leitfähigkeit aufzuhören, und die Zelle polarisiert sich nicht mehr.

In der nächstfolgenden Tabelle sind die Mittelwerte der Polarisation aus den fünf Messungsreihen angegeben.

t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
466	1,2714	
		0,000 810
506	1,2390	
		0,000 695
526	1,2251	
		0,000 720
546	1,2107	
		0,000 670
566	1,1973	
		0,000 655
586	1,1842	
		0,000 685
606	1,1705	
		0,000 640
626	1,1577	
		0,000 610
646	1,1455	
		0,000 695
666	1,1316	
		0,000 830
686	1,1150	
		0,000 925
706	1,0965	
		0,000 985
746	1,0571	
		0,000 880
786	1,0219	

Bleibromid. Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleibromids über 560° erhält man fast identische Werte für die Polarisation, wenn man die Polarisationszelle mit verschiedenen Stromdichten polarisiert. Unter 560° erscheinen die Polarisationswerte stark heruntergedrückt, wenn die Zelle mit relativ hohen Stromdichten und über 20 bis 30 Sekunden polarisiert wird. Bemerkenswert ist ferner die ausserordentlich grosse Kapazität dieser Polarisationszelle unter 650°: schaltet man den Hauptstrom aus und verbindet die Zelle mit dem Galvanometer, so gibt es einen konstanten Ausschlag, der während 1 bis 2 Minuten unverändert bleibt, so dass man denselben kommutieren kann. Ähnliche Kapazität weisen auch die Polarisationszellen mit Brom- und Jodsilber auf.

Es wurden zwei Messungsreihen ausgeführt. Bei der Ausführung der ersten Messungsreihe im Schmelzofen wurde der Hauptstrom vor jeder Galvanometerablesung auf 1 Minute geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke betrug dabei 2,0 bis

2,5 Amp. Vor Beginn der Polarisationsmessungen wurde das Bleibromid $^1/_2$ Stunde lang elektrolysiert, um die Bleielektrode zu erzeugen. Die zweite Messungsreihe wurde ebenso wie die erste ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass nach der Erzeugung der Bleielektrode die Zelle vor jeder Galvanometerablesung während 30 Sekunden und mit der Stromintensität, 1,5 bis 2,0 Amp. polarisiert wurde.

Um zu zeigen, wie die beiden Messungsreihen miteinander stimmen, sind jeder derselben einige Zahlenwerte entnommen und tabellarisch nebeneinander gestellt.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
306	1,1264		310	1,1383	
		0,000 206			0,000 315
389	1,1093		389	1,1134	
		0,000 852			0,000 747
469	1,0411		474	1,0499	
		0,000 737			0,000 724
579	0,9600		575	0,9767	
		0,000 853			0,000 941
699	0,8576		711	0,8487	

Wie man sieht, sind die Zahlenwerte der zweiten Messungsreihe bis zu 580° etwas grösser als diejenigen der ersten Messungsreihe. Wegen des relativ grossen elektrochemischen Äquivalents des Broms sättigt sich die Schmelze in der Umgebung der Anode ziemlich rasch mit demselben und wenn man nicht mit kleinen Stromdichten und nicht kurze Zeit genug die Zelle polarisiert, so diffundiert das Brom zur Kathode hinüber und bewirkt eine Depolarisation derselben. Dadurch lassen sich wahrscheinlich die etwas kleineren Polarisationswerte erklären, die man in diesem Falle bei den Temperaturen unter 560 bis 580° beobachtet, wenn man mit grösseren Stromdichten und nicht kurze Zeit genug die Zelle polarisiert.

Erstarrt, vermag das Bleibromid bis zu 300°, also 150° unter dem Schmelzpunkt, die Elektrizität zu leiten, und die Zelle lässt sich noch polarisieren. Aber man erhält dabei sehr schwankende Polarisationswerte, da der Kontakt zwischen den Elektroden und dem festen Elektrolyten nicht vollkommen ist.

Die Mittelwerte der Polarisation bei der Elektrolyse des Bleibromids bei verschiedenen Temperaturen, die aus den zwei oben mitgeteilten Messungsreihen gebildet sind, sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
310	1,1317	
		0,000 350
320	1,1282	
		0,000 273
346	1,1211	
		0,000 225
389	1,1114	
		0,000 732
411	1,0953	
		0,000 721
430	1,0816	
		0,000 845
452	1,0630	
		0,000 886
474	1,0435	
		0,000 782
502	1,0216	
		0,000 792
540	0,9915	
		0,000 790
580	0,9599	
		0,000 828
620	0,9268	
		0,000 890
650	0,9001	
		0,000 913
680	0,8727	
		0,000 975
700	0,8532	
		0,001 120
740	0,8084	

Bleijodid. Das Bleijodid schmilzt nach Carnelley zwischen 380 bis 385°. Beim Schmelzen des käuflichen Präparates beobachtet man reichliche Entwicklung von Joddampf, wodurch die Schmelze dunkelviolett gefärbt wurde. Beim Erstarren der Substanz verschwand dann wiederum das freie Jod, und die Substanz sah wiederum gelb aus. Es lag die Vermutung nahe, dass das benutzte Präparat freies Jod oder vielleicht Bleitetrajodid enthielt. Aus diesem Grunde wurden etwa 100 g des Bleijodids umgeschmolzen, um das vermeintliche Blei-

t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
405	0,69	
		0,000 672
430	0,67	
		0,000 565
450	0,66	
		0,000 657
480	0,64	
		0,000 848
530	0,60	
		0,000 770
550	0,58	
		0,000 687
580	0,56	
		0,000 663
610	0,54	
		0,000 726
660	0,51	
		0,000 693
700	0,48	
		0,001 652
748	0,40	

tetrajodid zu zersetzen, und nach dem Erstarren der Substanz dieselbe im siedenden Wasser aufgelöst und umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden etwa 50 g reines Bleijodid dargestellt und der Elektrolyse unterworfen, um die dabei auftretenden Polarisationswerte bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln. Es wurde nur eine Messungsreihe ausgeführt, da auch bei dem umkristallisierten Jodblei Spuren von Joddampf im Kathodenraum sich zeigten, wodurch störende Depolarisationswirkungen verursacht wurden. Neben der Jodpolarisation scheint eine Sauerstoffpolarisation einher zu gehen.

Die Resultate der Polarisationsmessungen des geschmolzenen Bleijodids sind in der vorstehenden Tabelle (S. 27) verzeichnet.

Silberchlorid. Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Silberchlorids scheidet sich das metallische Silber fest aus und verbreitet sich dendritenartig von der Kathode bis zur Anode. Will man dabei die Polarisation messen, so darf man nicht zu lange elektrolysieren, sonst entsteht ein Kurzschluss zwischen den Elektroden. Das Silberchlorid, das der Elektrolyse einige Zeit unterworfen war, besitzt eine hornartige Konsistenz (Hornsilber), bedeutende Zähigkeit und ist von zahlreichen Silberdendriten durchwachsen. Zieht man aus dem noch flüssigen Chlorsilber die Kohlekathode heraus, so wird dabei das ganze Netz von Silberdendriten, dessen Maschen dicht mit Silberchlorids ausgefüllt sind, herausgeholt.

Es wurden nebenstehende vier Messungen ausgeführt.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe			3. Messungsreihe			4. Messungsreihe		
t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
450	0,9146	0,000 418	452	0,9173	0,000 433	458	0,9114	0,000 214	460	0,9076	0,000 303
505	0,8916	0,000 218	504	0,8918	0,000 164	508	0,9007	0,000 275	514	0,8912	0,000 277
570	0,8755	0,000 317	574	0,8833	0,000 200	571	0,8834	0,000 364	584	0,8718	0,000 215
645	0,8517	0,000 280	634	0,8713	0,000 346	648	0,8554	0,000 551	644	0,8589	0,000 366
695	0,8377		684	0,8540		695	0,8295		697	0,8395	
735	0,8171	0,000 515	734	0,8343	0,000 394	738	0,8036	0,000 602	730	0,8168	0,000 718

Für die Ausführung der ersten Messungsreihe, die im Schmelzofen geschah, dienten etwa 100 g Silberchlorid. Als Anode wurde ein Kohlenstab, als Kathode ein versilberter Kupferstab benutzt. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Hauptstrom auf 1 Minute geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die dabei angewandte Stromstärke betrug 3,0 bis 3,5 Amp. Um das Ausbreiten der Silberdendriten während des wiederholten Polarisierens der Zelle bis zur Anode möglichst zu verhindern, tauchten die beiden Elektroden nur 2 bis $2^1/_2$ cm tief in die Schmelze hinein. Die Kathode reichte also in diesem Falle nicht bis zum Boden der Zersetzungszelle, wie es bei allen früheren Polarisationsmessungen der Fall war. Diese Anordnung wurde bei allen geschmolzenen Silberhalogenverbindungen getroffen.

Die zweite Messungsreihe wurde genau so wie die erste ausgeführt, nur waren die beiden Elektroden aus Kohle.

Bei der Ausführung der dritten Messungsreihe wurde als Kathode ein Silberstab von 3,5 mm Durchmesser und 20 cm Länge benutzt, dessen Silbergehalt 99,8 Prozent betrug. Als Anode diente ein Kohlenstab. Vor jeder Galvanometerablesung wurde die Zelle während 20 bis 30 Sekunden polarisiert, wobei die Stromstärke 2 bis 2,5 Amp. betrug.

Endlich wurde die elektromotorische Kraft der Kette

$$\underset{\text{fest}}{Ag} \mid \underset{\text{fl.}}{Ag\,Cl} \mid \underset{\text{Gas}}{Cl} \mid C$$

bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Als Kathode diente dabei der Silberstab. Die Chlorelektrode wurde wie gewöhnlich in der Weise hergestellt, dass elektrolytisch gewonnenes Chlor mittels einer Dochtkohle in die Schmelze eingeleitet wurde.

Um zu zeigen, wie die einzelnen Messungsreihen miteinander stimmen, sind jeder derselben einige Zahlen entnommen und tabellarisch nebeneinander gestellt.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung befriedigend, da die grössten Abweichungen nicht über 2 Prozent hinausgehen. Da als Kathodenmaterial Kupfer, Kohle und Silber verwendet wurden, so darf man aus der Übereinstimmung der einzelnen Messungsreihen schliessen, dass das Kathodenmaterial die Polarisationswerte nicht beeinflusst, wenn es nur keine Verbindungen mit dem elektrolytisch abgeschiedenen Metall bildet.

Unter dem Schmelzpunkt leitet das Silberchlorid noch, aber bedeutend schlechter als im flüssigen Zustande, und die Zelle lässt sich noch polarisieren, aber die Polarisationswerte fallen, anstatt zu

steigen. Dies ist auf den schlechten Kontakt der Elektroden mit dem festen Elektrolyten zurückzuführen.

Die nächstfolgende Tabelle enthält die Mittelwerte der Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Silberchlorids.

t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
460	0,9106	
		0,000 390
480	0,9028	
		0,000 315
500	0,8965	
		0,000 270
520	0,8911	
		0,000 275
540	0,8856	
		0,000 205
560	0,8815	
		0,000 240
580	0,8767	
		0,000 290
600	0,8709	
		0,000 275
620	0,8654	
		0,000 270
640	0,8600	
		0,000 310
660	0,8538	
		0,000 375
680	0,8463	
		0,000 490
700	0,8365	
		0,000 535
720	0,8258	
		0,001 040
750	0,7946	

Silberbromid. Es wurde die bei der Elektrolyse des geschmolzenen Silberbromids auftretende Polarisation in zwei Versuchen verfolgt, die mit einem und demselben Zersetzungsrohr im Schmelzofen ausgeführt wurden. Als Kathode diente in beiden Fällen der Silberstab, als Anode ein Kohlenstab. Im ersten Falle wurde die Zelle vor jeder Galvanometerablesung während 1 Minute, im zweiten während 30 Sekunden polarisiert. Die dabei angewandte Stromstärke betrug in beiden Fällen 1,5 bis 2,0 Amp. Einige Zahlenwerte sind jeder von den beiden auf diese Weise erhaltenen Messungsreihen entnommen und in der nächsten Tabelle nebeneinander gestellt.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
430	0,8195		430	0,8222	
		0,000 435			0,000 600
470	0,8021		470	0,7982	
		0,000 472			0,000 400
523	0,7771		524	0,7766	
		0,000 444			0,000 456
580	0,7518		572	0,7547	
		0,000 514			0,000 412
630	0,7261		629	0,7312	
		0,000 766			0,001 179
700	0,6725		714	0,6310	

Das Silberbromid leitet die Elektrizität bis zu 300° hinunter ziemlich gut, unter 300° scheint es nicht mehr zu leiten. Die Zelle lässt sich auch bis zu dieser Temperatur polarisieren, aber man erhält dabei keine regelmässigen Werte für die Polarisation, da es schwierig ist, einen guten Kontakt zwischen dem festen Elektrolyten und den Elektroden herzustellen.

In der nächstfolgenden Tabelle sind die Mittelwerte der Polarisation für Silberbromid zusammengestellt.

t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
440	0,8129	
		0,000 440
460	0,8041	
		0,000 400
480	0,7961	
		0,000 420
500	0,7877	
		0,000 460
520	0,7785	
		0,000 420
540	0,7701	
		0,000 475
560	0,7606	
		0,000 440
580	0,7518	
		0,000 430
600	0,7432	
		0,000 490
620	0,7334	
		0,000 565
640	0,7221	
		0,000 635
660	0,7094	
		0,000 665
680	0,6961	
		0,001 235
700	0,6714	
		0,005 977
730	0,4921	

Silberjodid. Um die Polarisation, die bei der Elektrolyse des geschmolzenen und festen Silberjodids[1]) auftritt, zu ermitteln, wurde nur eine einzige Messungsreihe ausgeführt. Als Kathode diente dabei ein Silberstab, als Anode ein Kohlenstab. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Hauptstrom auf 30 bis 40 Sekunden geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke betrug dabei 1,5 bis 2,0 Amp. Die Polarisationsmessung wurde bis zu 320° hinunter verfolgt. Obwohl unter 550° der Elektrolyt schon fest war, polarisierte sich die Zelle und die Polarisationswerte liessen sich sehr gut bestimmen, im Gegensatz zu den anderen Polarisationszellen mit festen Elektrolyten.

1) Der Zerfall des Jodsilbers in seine Bestandteile liess sich beim Erhitzen nicht bemerken.

Die auf diese Weise gewonnenen Polarisationswerte sind in der nächstfolgenden Tabelle angegeben.

t Grad	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
320	0,6189	
		0,000 450
350	0,6054	
		0,000 460
380	0,5916	
		0,000 439
410	0,5785	
		0,000 330
430	0,5719	
		0,000 283
460	0,5634	
		0,000 300
500	0,5514	
		0,000 260
530	0,5436	
		0,000 230
550	0,5390	
		0,000 250
580	0,5315	
		0,000 170
620	0,5247	
		0,000 187
650	0,5191	
		0,000 190
680	0,5134	
		0,000 200
710	0,5074	
		0,000 420
740	0,4948	

R. Lorenz und V. Czepinski versuchten auch, wie schon erwähnt (siehe S. 11), die von ihnen erhaltenen Werte der Polarisation bei der Elektrolyse geschmolzener Salze dazu zu benutzen, um nach der Formel von Gibbs-Helmholtz (siehe Kapitel „Freie Energie") die Wärmetönung der stromliefernden Reaktion zu berechnen und dieselbe mit der thermochemisch gemessenen Wärmetönung zu vergleichen. Spätere Untersuchungen über die Polarisationen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze (siehe Kapitel „Freie Energie"), ergaben jedoch, dass die unter diesen Umständen der Elektrolyse gemessenen Polarisationswerte nicht in allen Temperaturlagen genügend genau sind, um diese Rechnung zu rechtfertigen. Es zeigte sich, dass die Metallnebel, welche die Elektrolyse in Rücksicht auf das Faradaysche Gesetz stören (siehe hierüber insbesondere die Kapitel: „Von den Störungen der Elektrolyse" und „Die Metallnebel" in Teil II, S. 32 und 40) auch die Polarisation beeinflussen. Es werden daher nur richtige Polarisationswerte erhalten, wenn diese Störungen bei der Messung vermieden werden. Dort, wo nach den sich hiernach ergebenden verfeinerten Methoden ähnliche Resultate wie in der Arbeit von R. Lorenz und V. Czepinski erhalten wurden, sind die betreffenden Rechnungsresultate nach der Formel von Gibbs-Helmholtz im

Kapitel: „Elektromotorische Kraft und chemische Wärme", „Freie Energie") angeführt.

Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Polarisation bei der Elektrolyse geschmolzener Salze finden sich ebendaselbst angeführt.

3. Einfluss der Stromdichte.

Eine ausführliche Arbeit über die Beziehung zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschmolzenen Salzen rührt von A. Gockel („Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 34, S. 529 [1900]) her. Hier stellte er sich die Aufgabe, den Verlauf der Polarisationskurve bei konstanter Temperatur, aber wechselnder Stromdichte zu verfolgen, in der Meinung, dass vielleicht die Verhältnisse bei geschmolzenen Salzen einfacher lägen, als in wässerigen Lösungen, da die Konzentrationsänderungen während der Elektrolyse in Fortfall kommen. Es mag gleich vorweg bemerkt werden, dass die erwarteten einfachen Verhältnisse bei den geschmolzenen Salzen sich natürlich nicht ergeben haben, indem an Stelle der verschwindenden hier neue, andere Komplikationen eintreten (siehe hierüber besonders Teil II: „Gesetz von Faraday").

Über die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte finden sich nur verhältnismässig wenige Angaben in der Literatur. Crova (Ann. de Chim. et de Phys. (3) Bd. 68, S. 413 [1863]) leitete zuerst auf empirischem Wege eine Formel ab, welche seine und die früheren Beobachtungen Poggendorffs befriedigend wiedergab. Oberbeck („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 19, S. 625 [1883]) hat mit Hilfe von Wechselströmen die Abhängigkeit der Polarisationskapazität von der Stromdichte bestimmt. Etwas eingehender beschäftigte sich mit der Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte Vogel („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 55, S. 610 [1895]), der die Polarisation in Lösungen von Metallen der Eisengruppe untersuchte.

Ausgehend von Entwicklungen Plancks hat dann Jahn („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 16, S. 45 [1895]; Bd. 26, S. 385 [1893]; Bd. 29, S. 77 [1899]) die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte theoretisch und experimentell bestimmt. Nach Jahn ist die Polarisation in verdünnten Lösungen, wenn diese einmal mit den Produkten der Elektrolyse gesättigt sind, nur noch dadurch in Zunahme begriffen, dass sich die Konzentration der Ionen in den Elektroden ändert. Nach Jahn ist nun die

Konzentration der Ionen in den Elektroden der zwischen denselben existierenden Potentialdifferenz direkt proportional. Es folgt dann aus der Gleichung von Planck:

$$p_1 = p_0 + g \log i \cdot w.$$

Hier bedeutet p_1 die der Stromstärke i entsprechende Polarisation, w den Widerstand der polarisierten Zelle, iw also die der Stromstärke entsprechende Potentialdifferenz e zwischen den Elektroden, p_0 den von der herrschenden Stromstärke unabhängigen Teil der Polarisation, g eine Konstante.

Unter einem anderen Gesichtspunkte behandelte O. Wiedeburg („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 51, S. 302 [1894]) das Problem. Er nimmt an, dass nicht alle durch Elektrolyse an die Elektroden geführten Ionen elektromotorische Kraft besitzen, sondern, dass unter allen Umständen ein Teil derselben neutralisiert wird, und so zu der Polarisation nichts beiträgt. Nimmt man mit Wiedeburg an, dass die freiwillige Depolarisation mit der jeweiligen Polarisation proportional ist, so kommt man zu der Formel (siehe Oberbeck, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 63, S. 29 [1897])

$$p = \frac{Pi}{i + K}$$

Hier bedeutet: i die Stromstärke, p den derselben entsprechende Wert der Polarisation, P das Polarisationsmaximum, K eine Konstante.

Gockel (l. c. S. 33) versuchte zunächst, die Methode von Fuchs anzuwenden, doch wurde dies durch die Bildung schlecht leitender Schichten in der Nähe der Versuchselektrode verhindert. Die Versuche wurden daher mit einem Stimmgabelunterbrecher ausgeführt. Und zwar in ähnlicher Anordnung, wie sie von Le Blanc („Zeitschr. f. physik. Chemie“, Bd. 5, S. 467 [1890]) verwendet worden ist. Die elektromagnetisch angetriebene Stimmgabel machte ungefähr 75 Schwingungen in der Sekunde. Die Polarisation wurde nach der Dubois-Reymondschen Kompensationsmethode gemessen. Statt des Messdrahtes kamen zwei Rheostaten nach Ostwald so in Verwendung, dass die Gesamtsumme des Widerstandes im Hauptstrome stets 11111 Ohm war. Die kompensierenden Elemente wurden mit Normalelementen verglichen. Als stromanzeigendes Instrument diente ein Wiedemann-Braunsches Galvanometer. Den polarisierenden Strom lieferte eine Batterie von 5 bis 20 Akkumulatoren. Als Stromstärke ist stets die mittlere Stärke des pulsierenden Stromes bezeichnet. Dieselbe wurde mit dem Siemensschen Milliampèremeter bestimmt. Die zu untersuchenden Salze wurden in gerade Röhren aus schwer schmelzbarem Glase eingeschmolzen. Die Röhren waren 30 cm lang

und 2 bis 4 cm weit. Als Elektroden dienten meist zylindrische Kohlenstäbe von 8 mm Stärke. Dieselben wurden durch Kochen mit Königswasser, destilliertem Wasser und Ausglühen gereinigt. Die als Kathode dienende Kohle reichte bis auf den Boden der Röhre, das Ende der Anode befand sich 5 bis 8 cm höher. Die Elektroden waren im übrigen mit Röhren aus schwer schmelzbarem Glase umgeben. Die Polarisationsoberfläche betrug einige Centimeter. Gleichzeitig wurden die Widerstände der untersuchten Schmelzen nach der Methode von Kohlrausch bestimmt. Als Heizofen diente ein Luftbad nach Lothar Meyer. Zur Messung der Temperatur diente ein Thermometer mit Stickstofffüllung von L. Müller-Uri. Auf die von R. Lorenz und seinen Schülern beobachteten Phänomene der Diffusion und Depolarisation (siehe Teil II, S. 32, 40 u. 72, und Teil III, Kapitel „Störung durch Depolarisation", S. 45) in geschmolzenen Salzen wurde dadurch Rücksicht genommen, dass Anoden- und Kathodenraum möglichst voneinander getrennt wurden. Temperaturen unter 300° wurden durch ein elektrisch geheiztes Ölbad hergestellt. Im allgemeinen dauerte es ziemlich lange, bis das der jeweiligen Stromintensität entsprechende Maximum der Polarisation sich eingestellt hatte. Bei Verwendung von Kohle-Elektroden in festen oder geschmolzenen Salzen ist es nicht möglich, die Untersuchung der Polarisation in der Weise vorzunehmen, dass man von höheren Stromstärken zu geringeren übergeht, weil es Stunden dauert, bis die im ersten Moment nach Stromunterbrechung ziemlich rasch abfallende Polarisation auf den bei geringeren Stromdichten beobachteten Wert herabsinkt. Es wurde daher bei aufsteigenden Stromstärken beobachtet. Der Anfangszustand ist bei geschmolzenen Salzen kaum wieder herzustellen, die Elektroden behalten ihre Ladung stundenlang bei. Auch, wenn nach Unterbrechung des polarisierenden Stromes die Elektroden durch die Galvanometerleitung von etwa 200 Ohm Widerstand verbunden wurden, konnte es Stunden dauern, bis die im ersten Moment des Stromschlusses ziemlich rasch fallende Polarisation auf den Wert gesunken war, welcher der geringsten gewöhnlich angewandten Stromstärke (5 M. A.) entsprach.

Bei den Silberhaloïden bemerkt Gockel dieselben Schwierigkeiten, wie R. Lorenz und Czepinski (siehe S. 28), darin bestehend, dass das Metall sich dendritenförmig im Elektrolyten durch Abscheidung verteilt. Bei der Untersuchung der Alkalisalze griff das abgeschiedene Metall sowohl Glas- wie Porzellangefässe an. Die Hauptresultate wurden an den Haloïden des Bleis, Kadmiums und Wismuts erhalten. Bei den Alkalisalzen dienten als Elektroden Platindrähte.

Es wurden folgende Resultate erhalten.

Natriumnitrit. Temperatur 290°.

Stromstärke Milliampère	Polarisation Volt
6	1,20
11	1,32
25	1,47
30	1,49
100	1,55

Natriumnitrat. Temperatur 308°.

Stromstärke Milliampère	Polarisation Volt
4	1,73
12	2,23
16	2,37
25	2,53

Kaliumnitrat. Temperatur 340°.

Stromstärke Milliampère	Polarisation Volt
3	1,06
12	1,46

Bleijodid. Dieses Salz eignet sich nach Gockel deshalb für die Untersuchung, weil es schon unterhalb seines Schmelzpunktes (385°) gut leitet. Geht man aber zu hoch über den Schmelzpunkt hinaus, so tritt eine Zersetzung ein. Gockel untersuchte zunächst die Kombination:

Geschmolzenes Blei | Bleijodid | Geschmolzenes Blei.

Es ergab sich, dass diese nur so lange als unpolarisierbar betrachtet werden darf, als die Stromdichte 50 Milliampère pro Quadratcentimeter nicht übersteigt. Gockel bestätigt hier die Annahme von R. Lorenz und V. Czepinski (siehe S. 28), dass bei höheren Temperaturen neben der Jodpolarisation eine Sauerstoffpolarisation nebenher geht, wofür auch die Beobachtung Gockels spricht, dass seine Kohlenanoden angegriffen wurden. Das Maximum der Polarisation liegt nach Gockel bei diesem Salze sehr hoch, er vermutet, dass es sich hier um eine ähnliche Erscheinung, wie bei der Polarisation von Aluminiumelektroden handelt. Es bildet sich wahrscheinlich eine schlechtleitende Schicht von Joddämpfen um die Anode, so dass die Ladung kondensatorisch erfolgt. In dem geschmolzenen Salze lösen sich hingegen die Joddämpfe, wodurch die Polarisationen regelmässiger werden.

Es wurden folgende Resultate erhalten.

Temperatur 406°.

Stromstärke	Polarisation in Volt		
Milliampère	beob.	ber. I	ber. II
15	0,445	0,392	0,435
60	0,544	0,571	0,544
69	0,554	0,585	0,554
101	0,583	0,612	0,585
111	0,590	0,617	0,592
132	0,606	0,626	0,606
150	0,616	0,632	0,606
270	0,659	0,652	0,662

Die Berechnung nach I erfolgte nach der Formel von Wiedeburg (siehe oben S. 34). Für den vorliegenden Fall ist gesetzt: $P = 0{,}679$ und $K = 11$. Die Berechnung stimmt mit der Beobachtung schlecht überein. Die Berechnung nach II erfolgte im Anschluss an die Entwicklungen Jahns (siehe oben S. 34).

Die dortige Gleichung lässt sich in die Form bringen:

$$p_1 = p_0 + g \log w + g \log i$$

oder

$$p_1 = a + g \log i,$$

wenn unter a die von der Stromstärke unabhängigen Glieder zusammengefasst werden. Für die Berechnung der obigen Beobachtungsreihe ist angenommen: $a = 222$ und $g = 194$. Die aus den Plancksohen Formeln stammenden natürlichen Logarithmen sind durch Briggsche ersetzt, wobei nur der Proportionalitätsfaktor g geändert wird.

Die Gültigkeit dieser Formel wurde nun auch an anderen Salzen geprüft.

Kadmiumjodid. Temperatur 325°.

Stromstärke	Polarisation in Volt	
Milliampère	gef.	ber. II
7	0,801	0,804
8	0,811	0,810
29	0,873	0,872
50	0,897	0,898
75	0,917	0,917

Auch bei noch tieferen Temperaturen stimmt die Formel gut überein (siehe S. 38, oben).

Bei der Untersuchung der Polarisation des Kadmiumjodids wurden Platinelektroden verwendet. Gockel untersuchte auch den Einfluss der Platinierung auf die Änderung der Polarisation. Doch ist kein wesentlicher Unterschied zu bemerken.

Temperatur 320°.

Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt gef.	ber. II
5	0,817	0,806
9	0,823	0,827
10	0,829	0,831
35	0,860	0,861
50	0,891	0,890
75	0,916	0,904
	Temperatur 308°.	
1	0,908	0,912
2	0,915	0,916
7	0,933	0,925
35	0,930	0,935
65	0,940	0,942
	Temperatur 300°.	
2	0,721	0,720
6	0,767	0,760
9	0,776	0,776
36	0,811	0,827
54	0,848	0,842
100	0,873	0,865

Gockel nimmt hierauf die Versuche mit Bleijodid nochmals auf und extrapoliert zunächst mit Hilfe der logarithmischen Formel die Werte für die Polarisation für die Stromdichten von 150 bis 10000 Milliampère, wobei man von 0,616 bis auf 0,996 Volt kommt. Natürlich steigt die Polarisation nach der logarithmischen Formel immer noch weiter, doch zeigen sich die letzten Werte schon in gewissem Sinne konstant. Es wird nun versucht, wie weit dies experimentell realisierbar ist. Bei 405° ergibt Bleijodid folgendes:

Bleijodid. Zwischen Platinelektroden.

Temperatur 405°.

Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt gef.	ber. II
5	0,327	0,326
16	0,446	0,441
24	0,479	0,480
33	0,510	0,513
36	0,523	0,522
58	0,561	0,569
60	0,569	0,571
86	0,619	0,608

Knapp unterhalb des Schmelzpunktes bei 380° nimmt jedoch die Kurve einen eigentümlichen Verlauf. Es ergab sich:

Temperatur 380°.

Stromstärke Milliampère	Polarisation Volt
5	0,707
9	0,716
27	0,756
45	0,763
65	0,765
83	0,769
120	0,775

Diese Kurve lässt sich nicht nach der logarithmischen Formel berechnen, wohl aber nach der Formel von Wiedeburg. Nach dieser Formel erhält man ein Maximum der Polarisation, das sich zu 0,779 berechnet. Unterhalb des Schmelzpunktes erhält man stets Kurven von dieser Form, hingegen oberhalb desselben stets wieder solche, welche sich nach der logarithmischen Fermel berechnen lassen.

Bleibromid. Es wurden folgende Tabellen erhalten:

Temperatur 360°. Kohlenelektroden.

Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt gef.	ber. II
5	0,589	0,505
10	0,612	0,628
21	0,711	0,759
40	0,886	0,873
54	0,926	0,926
70	1,001	0,974

Die Werte sind nach der logarithmischen Formel berechnet, die Übereinstimmung ist nicht sehr gut.

Temperatur 478°.

Kathode: Stahldraht, der in geschmolzenes reines Blei eintaucht.

Anode: Kohlenstab.

Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt gef.	ber. II
4	0,273	0,307
11	0,328	0,329
18	0,340	0,339
40	0,375	0,358
60	0,361	0,367
72	0,371	0,372
87	0,387	0,386

Die Übereinstimmung der Beobachtung mit der nach der logarithmischen Formel vollzogenen Berechnung ist hier besser.

Bleichlorid. Es wurden folgende Resultate erhalten.

Temperatur 420°.

Elektroden: Platinbleche von 1,5 qcm Oberfläche.

Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt gef.	ber. II
0,5	0.607	0,615
1,6	0,696	0,685
2,4	0,718	0,709
4,7	0,750	0,749
6,4	0,773	0,768
7,4	0,775	0,777
8,7	0,784	0,787

Temperatur 433°.

Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt gef.	ber. II
15	0,775	0,773
21	0,794	0,790
35	0,808	0,813
50	0,824	0,822
90	0,867	0,859

Temperatur 436°.

Elektroden: platiniert.

Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt gef.	ber. II
5	0,250	0,282
35	0,586	0,568
95	0,631	0,640
135	0,644	0,662
165	0,689	0,679
250	0,750	0,710

Gockel hat ferner für Bleichlorid mit Hilfe der logarithmischen Formel die Polarisationen für höhere Stromdichten extrapoliert für 2500 Milliampère ergab sich 1,016 Volt. Dieser Wert entspricht ungefähr einem Polarisationsmaximum. Es wird erst erreicht bei Stromdichten von 1,5 Amp/qcm.

Gockel kommt bei seinen Untersuchungen über das Bleichlorid zu denselben Ansichten wie R. Lorenz und seine Schüler, indem er betont, dass Depolarisationserscheinungen (siehe Kapitel: „Störung durch Depolarisation") eintreten, hervorgerufen durch die Diffusion und Löslichkeit der Bleidämpfe in der Schmelze. Er betont, dass

bei den geringeren Stromstärken, welche bei dem Polarisationsversuchen angewendet wurde, fast gar kein Blei an der Kathode abgeschieden wird, dass sich das Metall vielmehr in der Schmelze auflöst.

Wismutbromid. Mit dieser Verbindung wurden ebenfalls Versuche angestellt.

Als Elektroden wurden stets Kohlenstäbe angewendet.

Temperatur 234 °.

Stromstärke	Polarisation in Volt		
Milliampère	gef.	ber. I	ber. II
5	0,338	0,389	0,370
10	0,467	0,561	0,459
31	0,661	0,649	0,603
45	0,682	0,674	0,651
62	0,695	0,691	0,692
78	0,699	0,700	0,721
90	0,703	0,705	0,739

Die Werte: ber. I wurden nach der Formel von Wiedeburg erhalten. Hierbei wurde gesetzt:

$$P = 0{,}739 \text{ Volt, und } K = 4{,}9.$$

Die Werte: ber. II sind nach der logarithmischen Formel berechnet, und zwar nach:

$$P = 164 + 295 \cdot \log. i.$$

Die Übereinstimmung ist in keinem Falle gut. Hingegen stimmte die folgende Reihe besser überein, bei der die verwendeten Elektroden nochmals verwendet wurden und sich leichter mit Brom sättigten (siehe hierüber Teil II, S. 81).

Temperatur 242 °.

Stromstärke	Polarisation in Volt		
Milliampère	gef.	ber. I	ber. II
4	0,660	0,441	0,674
11	0,688	0,607	0,696
22	0,717	0,680	0,710
32	0,724	0,706	0,718
41	0,731	0,720	0,724
52	0,737	0,730	0,729
59	0,743	0,734	0,732
72	0,745	0,741	0,736
84	0,744	0,745	0,739
103	0,744	0,769	0,744
146	0,743	0,757	0,750
310	0,744	0,764	0,766

Berechnung II erfolgte nach der logarithmischen Formel, Berechnung I nach der von Wiedeburg. Für die niederen und mittleren Stromdichten entsprechen die nach der ersteren Formel berechneten Werte den Beobachtungen am besten, doch sprechen die Beobachtungen dafür, dass ein Maximum der Polarisation existiert. Nach der Formel von Wiedeburg würde sich dies Maximum im vorliegenden Falle zu 0,772 Volt berechnen.

Temperatur 252°.

Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt gef.	ber. II
5	0,572	0,581
15	0,634	0,630
36	0,674	0,669
55	0,692	0,688
73	0,704	0,700
90	0,704	0,709
111	0,706	0,719

Auch diese Kurve ergibt experimentell ein Maximum, trotzdem sie anfangs mit der logarithmischen Formel im Einklang steht.

Temperatur 262°.

Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt gef.	ber. I	ber. II
7	0,513	0,519	0,523
13	0,595	0,595	0,572
15	0,607	0,609	0,583
34	0,657	0,666	0,679
60	0,685	0,688	0,693

Temperatur 295°.

Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt gef.	ber. I	ber. II
5	0,468	0,316	0,478
17	0,558	0,487	0,549
30	0,606	0,578	0,582
33	0,609	0,588	0,588
43	0,622	0,609	0,619
73	0,636	0,642	0,634
90	0,646	0,652	0,646
105	0,654	0,657	0,655
120	0,660	0,662	0,663
135	0,664	0,665	0,670
160	0,667	0,668	0,680
200	0,675	0,674	0,694
240	0,678	0,678	0,704

Man ersieht aus den beiden Beobachtungsreihen, dass bei höheren Stromdichten die Polarisationswerte einem Maximum zustreben, die logarithmische Formel daher für diese Stromdichten beobachteten Werten nicht mehr entspricht. Besser stimmen die nach der Wiedeburgschen Formel berechneten mit den beobachteten überein. Auffallender tritt diese Erscheinung noch in der folgenden Tabelle zu Tage.

Temperatur 302 °.

Stromstärke	Polarisation in Volt	
Milliampère	gef.	ber. I
5	0,552	0,478
15	0,622	0,614
24	0,650	0,649
33	0,661	0,667
45	0,671	0,679
55	0,676	0,686
63	0,682	0,689
73	0,687	0,693
85	0,689	0,696
98	0,699	0,699
112	0,702	0,701
125	0,696	0,703
145	0,701	0,704
180	0,705	0,707
210	0,713	0,707
320	0,708	0,710
350	0,716	0,716

Das Maximum der Polarisation berechnet sich zu 0,717 Volt, der Koëffizient K der Formel zu 2,5. Gleichzeitig ergibt sich aus den Zusammenstellungen eine kleine Abnahme des Polarisationsmaximums mit steigender Temperatur.

Quecksilberjodid. Es wurden zum Schlusse noch einige Messungen mit Quecksilberjodid gemacht. Dieses Salz schmilzt bei 250 °, siedet aber schon bei einer um 100 ° höheren Temperatur. Dieser Umstand bewirkt, dass die Depolarisation durch Diffusion sich sehr störend bemerkbar macht. Die bisher gebrauchten zylinderförmigen Röhren wurden daher durch U-Röhren ersetzt. Als Elektroden dienten Platindrähte. Durchweg nimmt die Polarisation sehr rasch mit wachsender Stromstärke zu, die Neigung, ein Maximum zu erreichen, ist nirgends erkennbar. Da der Dissociationspunkt des Salzes verhältnismässig niedrig liegt, nimmt die Polarisation nur geringe Werte an. Das Salz leitet auch unterhalb des Schmelz-

punktes ausgezeichnet. Die Berechnung erfolgte nach der logarithmischen Formel.

Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt gef.	ber. II
	Temperatur 229°.	
5	0,008	0,005
9	0,012	0,014
17	0,020	0,035
36	0,052	0,060
58	0,072	0,075
60	0,073	0,077
72	0,082	0,082
87	0,090	0,089
108	0,110	0,095
	Temperatur 234°.	
5	0,001	0,000
10	0,007	0,013
17	0,017	0,032
27	0,033	0,048
39	0,039	0,063
63	0,074	0.081
68	0,082	0,083
96	0,105	9,097
112	0,125	0,102
118	0,161	—
130	0,235	—
	Temperatur 250°.	
5	0,005	0,000
10	0,008	0,012
22	0,027	0,027
28	0,023	0,032
40	0,033	0,040
65	0,063	0,049

Gockel kommt nach den vorstehenden Untersuchungen zu dem Schlusse, dass die Polarisation in geschmolzenen Salzen durchaus nicht einfachere Verhältnisse erkennen lässt, als in wässerigen Lösungen.

Glüherscheinungen bei hohen Stromdichten.

Bei höheren Stromdichten beobachtet man bei der Elektrolyse geschmolzener Salze an den Anoden zuweilen das Auftreten sehr

augenfälliger Glüherscheinungen von der Art wie sie beim Wehnelt-Unterbrecher vorhanden sind.

Diese Glüherscheinung, welche von R. Lorenz schon im Jahre 1894 beobachtet wurde, vollzieht sich in der Weise, dass an der ganzen in die Schmelze eingetauchten Oberfläche der Kohlenanode eine Art von Funkenentladung vor sich geht. Die Oberfläche der Elektrode ist dann anscheinend durch eine Gashülle von dem Elektrolyten getrennt. Hierbei gibt sich ein Geräusch, wie von einem Induktorium von niederer Tonhöhe zu erkennen. Das Erglühen der Anode wurde ferner beobachtet von Hulin („Zeitschrift für angewandte Chemie“ 1897, S. 494) bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges aus Natriumchlorid und Bleichlorid und endlich beobachtete es Gross („Elektrochemische Zeitschr.“, Bd. 5, S. 1; „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 3, S. 486) und Alexander („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 5, S. 97 [1898]) bei der feuerflüssigen Elektrolyse eines Gemisches von Chlorsilber und Schwefelsilber, des weiteren beobachteten es R. Lorenz und V. Czepinski („Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 19, S. 246 [1899]) bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid, Kadmiumchlorid hierbei sehr oft, weniger oft bei der Elektrolyse des Bleibromids und Silberbromids.

Hiermit im Zusammenhang steht offenbar auch die Beobachtung Gockels (siehe S. 36), dass sich bei Bleijodid bei höheren Stromdichten eine Polarisation nach Art von Aluminiumelektroden ausbildet, die vermutlich auf schlecht leitende Schichten von Joddämpfen zurückzuführen sei. R. Lorenz und V. Czepinski konnten übrigens in einigen Fällen die Polarisation an den erglühenden Elektroden unmittelbar nach Stromunterbrechung bestimmen. Sie erschien gegen die sonst auf diese Weise erhaltenen Werte heruntergedrückt. So z. B. betrug die Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids bei 658° 1,136 Volt (siehe S. 25), bei derselben Temperatur aber nach dem Glühen beobachtet, beträgt sie 0,646 Volt.

4. Störung durch Depolarisation.

Zusammenhang zwischen der Form der Polarisationskurve mit Depolarisationserscheinungen.

Wie schon früher erwähnt (siehe S. 11), war man sich bis vor einiger Zeit nicht bewusst, dass man bei Polarisationsversuchen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze Störungen begegnet, deren Folge eine Depolarisation, d. h. eine Verminderung der auftretenden Polarisation ist. Diese Störungen wurden von

R. Lorenz in Gemeinschaft mit O. H. Weber (O. H. Weber, „Zeitschrift f. anorg. Chemie", Bd. 21, S. 305 [1899]; R. Lorenz, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 22, S. 242 [1899]; „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 753 [1901]) an dem Zusammenhange der Form der Kurven, welche die Polarisation als Funktion der Temperatur darstellen, mit der Art des elektrolytischen Troges erkannt. Es zeigte sich, dass die Ursachen der Störungen dieselben sind, wie diejenigen, welche die Störungen des Faradayschen Gesetzes hervorrufen (siehe hierüber Teil II: „Das Gesetz von Faraday"). Für die Auffindung dieser Störungen war die Arbeit von R. Lorenz und V. Czepinski (siehe S. 11) massgebend. Überblickt man nämlich die Polarisationswerte, welche mit der in dieser Arbeit angewendeten Versuchsanordnung, beispielsweise bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids, erhalten werden, so bemerkt man von 650° aufwärts einen rapiden Abfall des Absolutwertes der Polarisation, während er unterhalb 650° einen nahezu geradlinigen Verlauf nimmt (siehe Fig. 7, S. 52, Kurve 1). Es würde also hiernach noch unterhalb des Siedepunktes von Bleichlorid die Polarisation gleich Null werden. Dies ist aber durchaus unwahrscheinlich, da an diesem Punkte das Salz in seine Komponenten zerfallen müsste. Diesen letztgenannten Fall hat L. Poincaré (siehe S. 8) bei seinen Untersuchungen berührt. Er fand die Polarisation von Kaliumchlorat zwischen Silber oder Golddrähten beim beginnenden Sieden des Elektrolyten 0,2 Volt, dann aber, indem der Elektrolyt zerfällt, sank sie rapide auf 0,09 Volt herab. Wenn nun auch prinzipiell zugegeben werden muss, dass die Polarisation in einem geschmolzenen Salze, wie z. B. Bleichlorid, auch auf stetigem Wege schliesslich den Nullwert erreichen wird, so ist dies jedoch wohl kaum bereits im flüssigen Bleichlorid zu erwarten, sondern wird voraussichtlich erst im Bleichloriddampf auftreten, und zwar dann, wenn seine Dissociation vollständig geworden ist; vermutlich bei einer so hohen Temperatur, wie sie bis jetzt noch nicht erreicht worden ist. Dieser Schluss wurde bereits von Exner („Sitz.-Ber. d. kaiserl. Akad. d. Wissenschaften zu Wien" [2a], Bd. 103, S. 8) gezogen, doch ist es nicht statthaft, die Untersuchungen von Poincaré „als vollständige Bestätigung" davon anzusprechen; es darf hier nicht Dissociation (ein reversibler, elektromotorisch wirksamer Vorgang) mit Zerfall (nicht reversibel) verwechselt werden. Eine Stütze dafür, dass der rapide Abfall der Polarisationswerte bei höheren Temperaturen, wie derselbe von R. Lorenz und V. Czepinski gefunden wurde, in einer Störung begründet sein muss, so ergibt sich, wenn man aus ihnen und den zugehörigen Temperatur-

koëffizienten nach der Formel von Gibbs-Helmholtz (siehe Kapitel „Freie Energie") die Wärmetönung des stromliefernden Vorganges berechnet. Diese nimmt dann unwahrscheinlich grosse Werte an, während die berechneten Wärmetönungen mit den gefundenen bei niederen Temperaturen ziemlich befriedigend übereinstimmen. Beispielsweise ergibt eine derartige Berechnung für das Zinkchlorid innerhalb des Intervalles von 400 bis 600° mit ziemlicher Konstanz für die Wärmetönung der stromliefernden Reaktion etwa 95 Cal, was mit den thermochemischen Daten recht gut übereinstimmt. Hingegen schon bei 608° würde sich die Wärmetönung der stromliefernden Reaktion aus den gefundenen Polarisationen und deren Temperaturkoëffizient (siehe S. 21) zu 110 Cal berechnen, und diese Zahl steigt dann alsbald bis zu 184 Cal an. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei anderen Salzen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Salz	Temperaturintervall Grad	Wärmetönung Cal.	Temperaturintervall Grad	Wärmetönung Cal.
$ZnCl_2$	400 bis 600	95 bis 96	600 bis 700	110 bis 184
$ZnBr_2$	360 „ 530	76 „ 96	530 „ 670	120 „ 141
$PbCl_2$	470 „ 580	etwa 80	600 „ 780	80 „ 94
$PbBr_2$	380 „ 540	73 bis 75	580 „ 700	76 „ 89
PbJ_2	400 „ 580	50 „ 57	600 „ 700	54 „ 96
$AgCl$	460 „ 660	24 „ 27	660 „ 750	27 „ 42
$AgBr$	440 „ 600	26 „ 27	620 „ 700	28 „ 43

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, muss die vorhandene Störung eine für alle Salze gemeinschaftliche Ursache haben. Die Temperatur als solche hat insofern keinen Einfluss, als dieselbe bei relativ verschiedenen Temperaturen beginnt. Demgemäss kann das rapide Sinken der Polarisationswerte auch nicht etwa durch die beginnende Leitfähigkeit des Glases oder Porzellans (siehe hierüber Teil II, „Leitvermögen", S. 229), in dem der Versuch ausgeführt wird, bedingt sein. Denn erstens wäre wohl die auf diese Weise bewirkte Entladung des polarisierten Systems gegenüber der vorhandenen Polarisation immer noch klein, zweitens aber tritt die Wirkung des Porzellans bei höhersiedenden Substanzen, beispielsweise bei den Silbersalzen selbst zwischen 1000 bis 1300° noch nicht auf, während niedrigsiedende Substanzen in Porzellan die Störung zeigen. Die Umbiegungen der Polarisationskurven stehen mit dem Beginn des Siedens der Elektrolyte in Zusammenhang.

Die Aufklärung dieser Frage ergab sich nun in ganz ähnlicher Weise, wie die Störungen bei dem Gesetz von Faraday erklärt werden

konnten. **Die Polarisationen erwiesen sich als abhängig von der Versuchsanordnung, in welcher dieselben ausgeführt wurden.** Und zwar zeigte es sich vollständig analog wie bei den Versuchen über das Faradaysche Gesetz (siehe Teil II, S. 91), dass, je sorgfältiger man den Anodenraum von dem Kathodenraum abtrennt, um so höhere elektromotorische Kräfte der Polarisation erzielt werden, gleichzeitig damit vermindern sich die Temperaturkoëffizienten, bis schliesslich eine Unabhängigkeit beider von dem Grade der Trennung der Elektrodenräume eintritt. Man erhält auf diese Weise

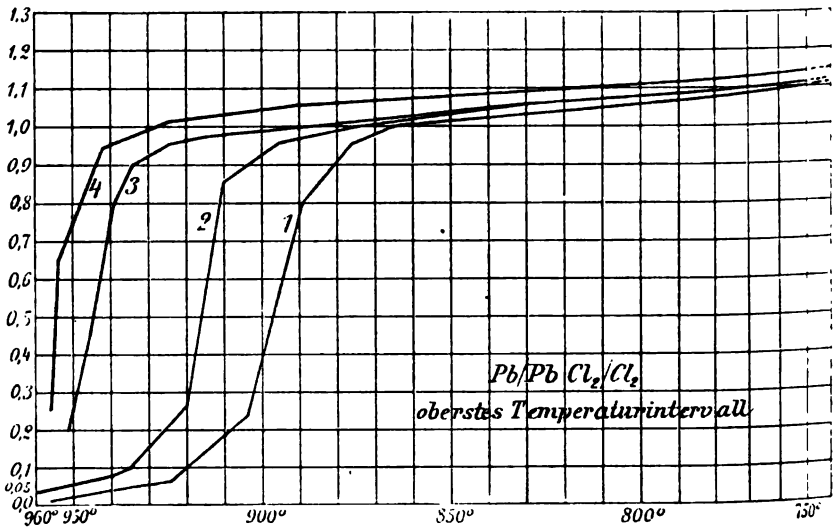


Fig. 4.

in verschiedenen Apparaten für den Verlauf der Polarisation von Bleichlorid mit der Temperatur folgendes interessante Kurvenbild (Fig. 4).

Kurve 1 wurde in folgendem Apparate beobachtet:

Am Boden eines weiten, unten geschlossenen Porzellanrohres, welches die Schmelze aufnimmt, befand sich ein grosser Bleiregulus, in welchen (von der übrigen Schmelze durch ein Porzellanrohr gut isoliert) eine Kohleelektrode tauchte. Die Anode befand sich in einem geraden, unten offenen Rohr, jedoch reichte das Ende der Elektrode 1 bis 2 cm weniger tief in die Schmelze als das Rohr, und endete nicht weit über dem Bleiregulus. Wie man aus Kurve 1 sieht, wurde tatsächlich ein Minimum für die elektromotorische Kraft erreicht, das dem Werte Null sehr nahe kommt, jedoch nicht auf die gleiche Art, wie bei den späteren Messungen. Es fallen vielmehr die Werte der Polarisation schon etwa 80 bis 70° unterhalb des Siedepunktes innerhalb 10° rasch ab.

um dann wieder langsamer dem Siedepunkt des Salzes mit dem Minimum der Polarisation zuzustreben. Die Werte unter 860°, also von da an, wo die S-förmige Kurve endet, verlaufen annähernd geradlinig, einerseits mit einem Temperaturkoëffizienten, der grösser ist als der der späteren Kurven, aber doch schon kleiner als der oben erwähnte, den Czepinski erhalten hat. Anderseits liegen aber die Werte der elektromotorischen Kraft der Polarisation selbst tiefer, als sie in späteren Messungen gefunden wurden, und wiederum höher als die von Czepinski.

Bei einer weiteren Versuchsreihe befand sich das Ende der Anodenkohle noch höher im Porzellanrohr, die Kurve 2 für die nun sich ergebenden Polarisationen ist in ihrem abfallenden Aste bereits weiter nach den höheren Temperaturen verschoben.

Hieran schlossen sich eine Reihe von Beobachtungen, die so ausgeführt wurden, dass die Anode in ein unten umgebogenes Porzellanrohr gebracht wurde, während die kathodische Kohle wiederum, durch ein gerades Porzellanrohr geführt, bis auf den Boden des dünnen Rohres reichte, wo sich ein kleiner Bleiregulus befand. Das Resultat dieser Anordnung gibt die Kurve 3 der Tabelle wieder; man ersieht aus ihr sofort, wie mit dieser weiteren Trennung von Anoden- und Kathodenraum eine Verschiebung des Abfalles der Polarisation nach den höheren Temperaturen, sowie höhere Werte für dieselben und zugleich eine weitere Verminderung des Temperaturkoëffizienten verbunden ist.

Bei der durchgreifendsten Trennung von Anoden- und Kathodenraum, wie sie bei der definitiven Anordnung dieser Versuche getroffen wurde (siehe Kapitel: „Freie Energie"), ergaben sich schliesslich die höchsten Werte für die Polarisation, die kleinsten für den Temperaturkoëffizienten und hinsichtlich des abfallenden Kurvenastes die stärkste Verschiebung in die hohen Temperaturen (siehe Kurve 4).

Aus diesen Ergebnissen kann man nun eine Deutung der mehr als normal raschen Verminderung der elektromotorischen Kraft herauslesen. Es handelt sich um die depolarisierende Wirkung durch Verteilung des Chlors und des Metalldampfes in der Schmelze. In dem Masse, wie man diese Verteilung auf stets kleinere Räume beschränkt und somit den Zutritt von nicht an die Elektrode gehörenden Dämpfen ausschliesst, erreicht man eine fortwährende Steigerung der elektromotorischen Kraft. Die Gegenwart von Bleidampf an der Chlorelektrode oder von Chlor an der Bleielektrode wirkt also gerade so, wie wenn die Lösungstension des Chlors, bezw. des Bleis herabgedrückt würde, oder mit anderen Worten, wie wenn die Konzentration des reagierenden dampfförmigen Elektrodenmaterials vermindert würde.

Vom Standpunkt der Nernstschen Formel betrachtet, würde es sich also um eine Verminderung des Lösungsdruckes handeln.

Die Verminderung des Lösungsdruckes des Chlors durch Bleidampf, der von der Bleielektrode weg durch die Schmelze sich verbreitet, und ohne elektromotorisch wirksam zu sein, mit Chlor sich zu $PbCl_2$ verbindet, ist denkbar. Denn es hängt ja bekanntlich die elektromotorische Kraft von Gaselementen, d. h. die Lösungstension des von der Elektrode absorbierten Gases von der Konzentration des Gases oder der Sättigung der Elektrode ab. So müsste dann auch bei einem Metall, dessen Dampfspannung noch grösser ist als die des Bleis bei derselben Temperatur, z. B. beim Kadmium, diese Depolarisation oder Verminderung der anodischen Gaselektrode noch stärker sein. Dies ist tatsächlich der Fall. Selbst noch bei Anwendung von einem gebogenen Porzellanrohr für den Anodenraum tritt dies Phänomen auf, und zwar in einer geradezu charakteristischen Weise. Bis in die Nähe des Siedepunktes des Kadmiums (von 910° an abwärts bis 810°) geht die elektromotorische Kraft des Systems $Cd \mid CdCl_2 \mid Cl_2$ mit einem durchschnittlichen Temperaturkoëffizienten von — 0,00147 sehr regelmässig vom Werte 0,124 auf 0,256 Volt. Es liegt also ein viel zu kleiner Wert für E und ein etwa dreimal zu grosser Wert für $\frac{dE}{dT}$ hier vor. Von 810° steigt die Kurve bis 780° (Siedepunkt des Cd) zunächst etwas an (bis 800°), dann erfolgt innerhalb 20° ein Sprung von 0,369 Volt auf 1,221 Volt; und nun wächst dann E wieder mit sinkender Temperatur mit annähernd konstantem, immer noch zu grossem $\frac{dE}{dT}$ von 740 bis 590° an $\left(\frac{dE}{dT} = -0{,}00130\right)$.

Es muss bemerkt werden, dass auch bei einer gewissen Trennung von Anoden- und Kathodenraum die Polarisationen als Funktionen der Temperatur doch immer nur über ein gewisses, wenn auch gegen frühere Versuche vergrössertes Temperaturintervall stetig werden, während sie bei ganz hoher Temperatur immer noch Unstetigkeiten zeigen. Aber auch diese dürften sich auf dieselbe Weise aufklären, die Trennung des Anoden- und Kathodenraumes ist um so schwieriger durchführbar, je höher die Temperatur ist.

Das hier soeben Auseinandergesetzte wird auch durch die folgenden Kurvenbilder (Fig. 5, 6, 7, 8) veranschaulicht.

In den nachstehenden vier Kurventafeln stellt jeweils die Kurve I den Verlauf der Polarisation mit der Temperatur dar, aufgenommen

in einem elektrolytischen Troge, in welchem eine besondere Anordnung zur Verhinderung von Diffusionen und Wirbelströmen nicht getroffen ist. Die mit II bezeichneten Kurven stellen hingegen den

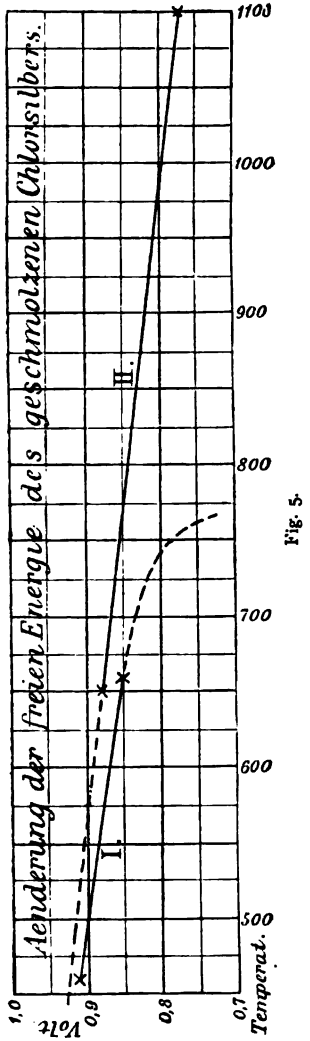


Fig. 5.

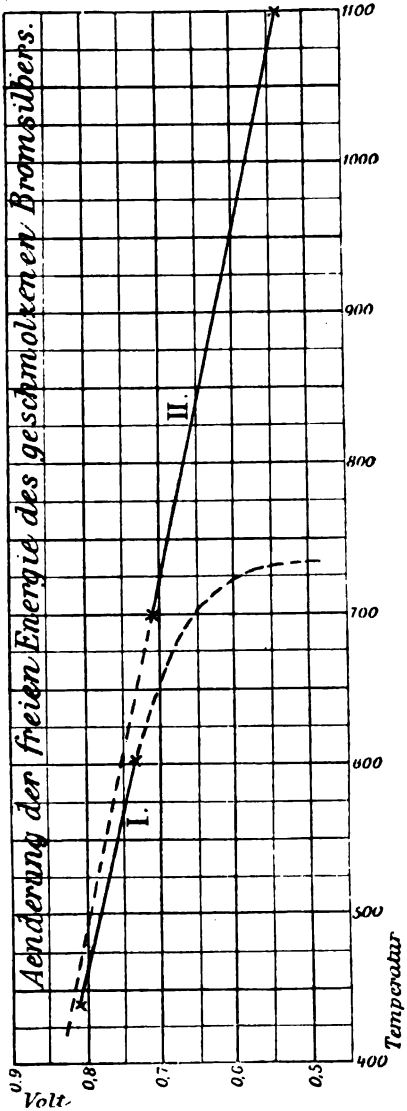


Fig. 6.

gleichen Verlauf der Polarisation mit der Temperatur dar, aufgenommen in einem Apparate, in welchem sowohl Anode wie Kathode in besondere Röhren innerhalb des elektrolytischen Troges eingeschlossen waren, so dass also die Diffusion der abgeschiedenen Anionen und Kationen nach Möglichkeit erschwert oder verhindert war.

Würde schon das hier angeführte Tatsachenmaterial völlig genügen, um zu beweisen, wie sehr der Absolutwert der Polarisation bei geschmolzenen Salzen davon abhängt, dass die abgeschiedenen Anionen und Kationen verhindert werden, von den Elektroden abzudiffundieren, so muss doch noch besonders darauf hingewiesen

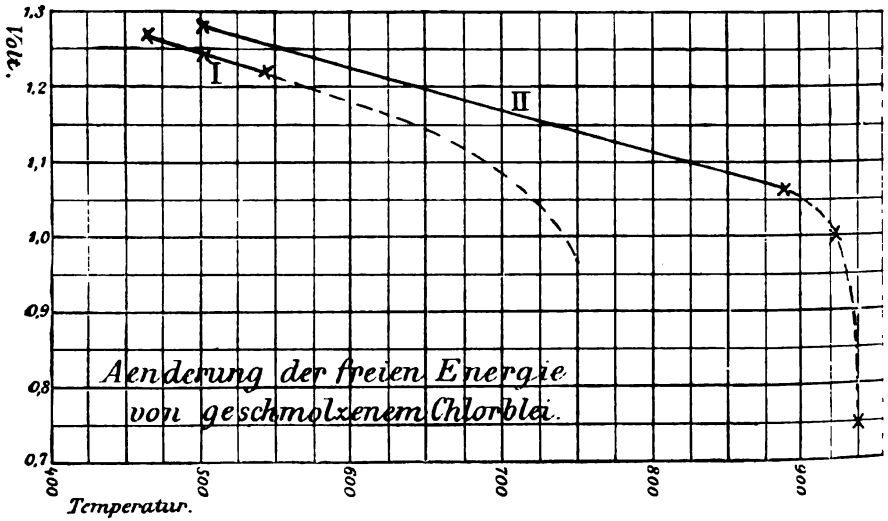


Fig. 7.

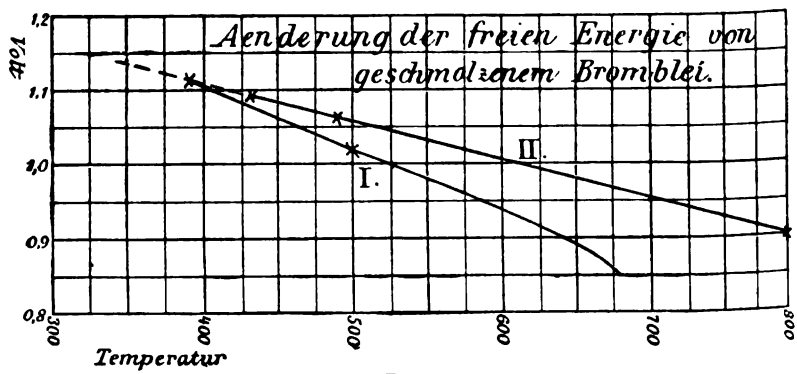


Fig. 8.

werden, dass die Untersuchungen über die Anwendung des Faradayschen Gesetzes bei geschmolzenen Salzen (siehe Teil II, „Faradaysches Gesetz“) einen vollständigen Parallelismus mit diesen Erscheinungen erwiesen haben. Bestimmt man die Mengen der elektrolytischen Produkte bei den hier in Betracht kommenden Versuchsanordnungen, so zeigt es sich, dass in dem einen Falle (Kurven I) dieselben erheb-

lich gegen das Faradaysche Gesetz zurückbleiben, während sie es im anderen Falle (Kurven II) nahezu erfüllten. Die Stromausbeuten betragen im ersten Falle zwischen 60 bis 80, höchstens 90 Prozent, im zweiten Falle erheben sie sich etwa auf 99 Prozent.

Es darf daher als eine unerlässliche Notwendigkeit bezeichnet werden, bei allen elektromotorischen Messungen, bei denen Polarisationen in geschmolzenen Salzen in Betracht kommen, für die betreffende Versuchsanordnung den Grad der Erfüllung des Faradayschen Gesetzes (Stromausbeute) vorerst festzustellen.

Es kommen folgende Faktoren der Störungen der Polarisation an den Elektroden in Betracht.

Löslichkeit von Gasen in den Schmelzen. Für Gase oder bei höheren Temperaturen gasförmige Körper (wie Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod) sind bei der Elektrolyse geschmolzener Salze dieselben Störungen in Betracht zu ziehen, wie bei gewöhnlicher Temperatur bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen. Die Gase lösen sich in der Umgebung der Elektroden auf, so dass die elektromotorisch wirksame Konzentration nicht sofort ins Gleichgewicht mit einer Atmosphäre Druck kommen kann, und demgemäss erreicht die elektromotorische Kraft solcher Polarisationen den ihr in letzterem Falle zukommenden Wert unter Umständen nicht. Solange die Schmelze in der Umgebung der Elektroden also nicht mit den betreffenden sich abscheidenden Gasen gesättigt ist, wirkt sie als Depolarisator auf die Gaselektrode. Bilden sich starke Diffusionsgefälle und -Ströme aus, so wird die Störung wesentlich gefördert.

Löslichkeit verschiedener Metalloïde in den Schmelzflüssen. Für Brom und Jod, sofern diese nicht gasförmig abgeschieden werden, ferner für Schwefel, Selen u. s. w. gelten ähnliche Überlegungen wie für die Gase.

Löslichkeit von Metallen in den Schmelzen. Eine besondere Art der Depolarisation tritt bei der Elektrolyse geschmolzener Salze an den Kathoden durch den Umstand ein, dass die Metalle bei hohen Temperaturen in den Schmelzflüssen „löslich“ sind (siehe hierüber in Teil II, S. 72). Die Grundbedingung für die Erreichung einer konstanten maximalen Polarisation an der Kathode bei Abscheidung eines Metalles ist bekanntlich, dass das abgeschiedene Metall „massiv“ sei. Nach den Versuchen von Oberbeck genügt eine ausserordentlich dünne Schicht des Metalles, um dasselbe elektromotorisch als im massiven Zustande erscheinen zu lassen. Aus diesem Grunde wird bei der Abscheidung eines Metalles, aus wässeriger

Lösung ungemein rasch, d. h. auch bei einem verhältnismässig kleinen Stromimpulse eine Konstante maximale Polarisation an der Kathode erreicht werden können, weil das abgeschiedene Metall in hohem Masse unlöslich in wässerigen Flüssigkeiten ist[1]) und der erste Hauch, der sich auf der Kathode niederschlägt, diese „massiv" mit Metall überzogen erscheinen lässt. In ganz anderem Masse äussern sich diese Verhältnisse bei der Elektrolyse geschmolzener Salze. Da die Metalle in den Schmelzen bei höheren Temperaturen löslich sind (siehe Teil II, S. 72), so verhalten sich daher die Schmelzen als Depolarisatoren gegenüber der kathodischen Polarisation (R. Lorenz, „Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. 7, S. 753 [1901]). Bei Anwendung stärkerer polarisierender Stromstösse wird sich freilich die Umgebung der Metallelektrode (wie bei Gaselektroden oder schneller!) bald mit Metall gesättigt haben, so dass die folgenden Anteile des abgeschiedenen Metalles alsbald den Zustand des „massiven" erreicht haben werden. Allein bei Anwendung sehr kleiner Stromdichten, wie solche insbesondere bei Polarisationen unter Konstanthaltung bestimmter Klemmenspannungen in Betracht kommen (Bestimmung der sogen. Zersetzungsspannung), kommt die Depolarisation durch Löslichkeit der Metalle in den Schmelzen sehr erheblich in Betracht. Auf diese Fehlerquelle hat R. Lorenz (l. c.) zuerst aufmerksam gemacht.

Löslichkeit von Gasen in den Elektroden. Dieser eigentümliche Fall der Depolarisation spielt bei der Abscheidung von Chlor an Kohlenstoffelektroden wie solche bei der Elektrolyse geschmolzener Halogenverbindung meist verwendet werden, eine hervorragende Rolle. Die Absorptionskapazität einer grösseren Kohlenelektrode für Chlor ist eine beträchtliche, so dass unter Umständen 10 bis 20 Prozent der an der Elektrode abgeschiedenen Menge in dem Kohlenstabe verschwinden können und demgemäss als Stromverlust auftreten (siehe hierüber die Darlegungen in Teil II: „Die Stromverluste an der Anode", S. 81). Demgemäss wirkt eine zum voraus nicht mit Chlor beladene Elektrode als Depolarisator dem abgeschiedenen Halogen gegenüber, weil sich ein konstanter Druck auf der Oberfläche einer solchen Elektrode erst nach einiger Zeit, innerhalb welcher die Kohlenelektrode sich mit dem Halogen sättigt, herstellt.

---

1) Über die Löslichkeit von Metallen in wässerigen Lösungen vergl. übrigens O. Lehmann („Zeitschr. f. Krystallographie", Bd. 1, S. 477 [1877]; Bd. 17, S. 274 [1889]); „Elektrizität und Licht", Braunschweig 1895, S. 276; „Flüssige Kristalle", Braunschweig 1904, S. 117.

Bildung höherer und niederer Verbindungsstufen. Dass die Schmelzen als Depolarisatoren wirken, wenn sie sich mit den abgeschiedenen Bestandteilen zu niederen oder höheren Verbindungsstufen vereinigen können, bedarf kaum der Erwähnung. Übrigens ist es nicht unter allen Umständen erforderlich, diese Fälle zu den „Störungen" der Polarisation zu zählen, denn, wenn die Reaktionen hierbei quantitativ verlaufen, so entspricht ihnen eindeutig eine bestimmte Änderung der freien Energie, die sich in der Einstellung einer bestimmten Polarisation äussern wird.

Metallnebel. Es ist in dem zweiten Teile dieser Monographie ausführlich die Bildung der „Metallnebel" in den Schmelzflüssen dargelegt worden (siehe Teil II, S. 40). Die Metalle haben die Eigenschaft, sich bei höheren Temperaturen in den Schmelzen in Gestalt gröberer und feinerer Tröpfchen und äusserst feiner, erst bei stärkeren Vergrösserungen auflösbarer Nebel zu verteilen. Es ist ferner gezeigt worden, dass diese Metallnebel durch die in den Schmelzen vorhandenen mechanischen oder thermischen Wirbelbewegungen nach Art eines Diffusionsvorganges von den Elektroden weg in das Innere der Schmelzen wandern (siehe Teil II: „Diffusion der Metallnebel und Löslichkeit der Metalle in den Schmelzflüssen", S. 72), und es ist weiter aufmerksam gemacht worden, in welcher Weise hierdurch Stromverlust und Störungen des Faradayschen Gesetzes auftreten (siehe Teil II, S. 33). Diese Metallnebel sind nun einer der eminentesten Faktoren der Depolarisation bei der Elektrolyse geschmolzener Salze. Für die Kathode scheint die depolarisierende Wirkung der Metallnebel wenig in Betracht zu kommen. Nur bei Anwendung sehr schwacher Ströme, wie solche bei der Bestimmung der sogen. „Zersetzungsspannung" in den Kreis der Versuche gezogen werden, können wohl hierdurch stärkere Störungen erwartet werden. Denn wie schon oben erwähnt (siehe S. 53), ist zur Ausbildung einer konstanten Polarisation an der Kathode eine „massive" Metallschicht erforderlich. Wenn nun sehr geringe Spuren von Metall durch sehr schwache Ströme abgeschieden werden und die geringen Metallmengen überdies ausser durch Löslichkeit noch in Gestalt von Nebeln fortwährend von den Elektroden abgeführt werden können, so muss zugegeben werden, dass durch solche Vorgänge die Ausbildung einer massiven Schicht an den Kathoden unter Umständen erschwert werden kann. Immerhin steht dem gegenüber, dass die Metallnebel, selbst wenn sie sich in der Gestalt ultramikroskopischer Teilchen befinden (siehe über diesen Parallelismus in Teil II, S. 47), schon den Charakter von massiven Metallen haben dürften. Es würde also höchstens eine Frage der

Güte des Kontaktes dieser Nebel mit der Elektrode sein, inwiefern dieselben einen störenden Einfluss auf die Ausbildung der Polarisation an der Kathode haben können.

Die Bedeutung der Metallnebel als ein Faktor der Depolarisation liegt in der Vereinigungsfähigkeit der darin enthaltenen metallischen Bestandteile mit den an den Anoden abgeschiedenen Substanzen, insbesondere Halogenen oder Sauerstoff. Bringt man eine metallnebelhaltige Schmelze an die Anoden oder gelangt der Metallnebel durch die Wirbelströmungen dahin, so wirkt er dort als ein ausgezeichneter chemischer Depolarisator, etwa so, wie die an die Kathode gebrachte Salpetersäure im Bunsenelement. Ein interessanter, experimenteller Beweis für das hier Dargelegte findet sich in einem der folgenden Abschnitte (siehe 7. „Die normale Form der Polarisationsentladung") angegeben.

Kombination der Störungen; Konvektions- oder Reststrom. Gerade wie die Stromausbeute durch die Wirkung eines einzelnen störenden Faktors nur momentan beeinflusst werden kann, während zur Ausbildung eines dauernden Stromverlustes die Kombination der Störungen zum Reststrom erforderlich ist (siehe Teil II. S. 33), ebenso würde wohl nur eine momentane Depolarisation eintreten, wenn nur eine einzelne der beschriebenen Störungen wirken würde. Beispielsweise müsste sich die Umgebung der Elektroden, an denen Gase abgeschieden werden, allmählich sättigen und so die Polarisationen zu einem normalen Werte ansteigen. Die dauernden Depolarisationen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze treten durch die dauernden Restströme auf, die sich etablieren und eine Fortdauer der störenden Einflüsse an den Elektroden herstellen. Wenn beispielsweise eine Depolarisation dadurch eintritt, dass sich abgeschiedene Gase in der Umgebung der Elektroden auflösen, so wird diese Störung dadurch in den stationären Zustand versetzt, dass die gashaltige Lösung abdiffundiert, bezw. sich von der Elektrode durch Strömungen entfernt, neue, noch nicht mit Gasen beladene Massen kommen hinzu, um stets neue Anteile der sich abscheidenden Gasmassen abzuführen. Ähnlich können die Verhältnisse liegen, wenn niedere oder höhere Verbindungssufen gebildet werden. Diese werden von den Elektroden abdiffundieren, immer neue, noch nicht veränderte Massen des Elektrolyten werden herankommen und immer wieder Veranlassung zu Störungen der einfachen Polarisation ergeben. Die Dauer dieses Vorganges wird in Permanenz treten, wenn die betreffenden Verbindungen an der ent-

sprechenden entgegengesetzten Elektrode fortwährend wieder in die ursprüngliche Verbindung rückverwandelt werden (siehe hierüber in Teil II unter: „Reststrom und Valenzwechsel", S. 36). Eine weitere dauernde Störung der Polarisation tritt bei der Elektrolyse vieler geschmolzener Salze durch das Abdiffundieren der Metallnebel von der Kathode auf, bezw. dadurch, dass sie sich in der Schmelze durch Wirbelbewegungen verteilen. Die Nebel gelangen dann an die Anode, wo sie, wie erwähnt, als kräftige Depolarisatoren wirken und wo sie sich mit den abgeschiedenen Bestandteilen zu dem ursprünglichen Produkt wieder vereinigen (z. B. Pb (Nebel) $+ Cl_2 = Pb\,Cl_2$). Indem nun von der Kathode stets neue und neue Nebelmassen herüberdringen, bietet eine solche Elektrolyse das Bild dauernder Substanzverluste gegenüber dem Faradayschen Gesetze (Stromausbeute), sowie dauernder Depolarisationen an der Anode.

Hierdurch sind nun auch die oben erwähnten Versuche (siehe S. 48) zu erklären, welche überhaupt zu der Erkenntnis der Störungen der Polarisation durch die Metallnebel geführt haben. Je besser für die Trennung des Anoden- und Kathodenraumes gesorgt wurde, desto schwieriger und spärlicher gelangte der Metallnebel von der Kathode zur Anode, und mehr und mehr traten die Störungen durch Depolarisation zurück. Gleichzeitig musste natürlich auch das Faradaysche Gesetz mehr und mehr erfüllt sein.

5. Depolarisation und Stromausbeute.

Die bereits im vorigen Abschnitt angedeuteten Beziehungen zwischen Depolarisation und Stromausbeute sind so auffällige, dass hier ein Parallelismus zweier Erscheinungen sich kundzugeben scheint. Wenn man ein geschmolzenes Salz bei verschiedenen Temperaturen polarisiert, so findet man überall dort einen ungebührlichen Abfall der Polarisation aus einer gewissen Stetigkeit ihrer Änderung mit der Temperatur heraus, wo man auch in dem gleichen Apparate bei Bestimmung der Stromausbeute bedeutendere Stromverluste durch Reststrombildung wahrnimmt. Geht man bei den Polarisationsversuchen von einem Apparate zum andern über, so dass in jeder folgenden Versuchsanordnung die Reststrombildung mehr und mehr vermindert ist, so findet man damit parallelgehend die Polarisationen mehr und mehr bis zu einem Maximum steigend und ebenso die Stromausbeuten (siehe S. 48). Man kann also den Satz als im allgemeinen gewiss richtig aussprechen: Depolarisation und Stromverlust sind einander analog. R. Lorenz hat ver-

sucht, diesen Satz zu formulieren („Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 23, S. 97 [1900]).

Bezeichnet e denjenigen idealen Wert der Polarisation, der durch Depolarisation in keiner Weise als erniedrigt angesehen werden darf, der also unter Bedingungen erhalten wurde, bei denen das Faradaysche Gesetz streng erfüllt war (wahrer Wert der freien Energie), und bezeichnet ferner e' den durch Depolarisation herabgedrückten Wert der Polarisation und ferner a den Bruchteil des Stromes, der in letzterem Falle der tatsächlichen Abscheidung der Substanzmengen an den Elektroden entspricht, so kann man setzen:

$$a = \frac{e_1}{e} \text{ oder } a = 100\ \frac{e_1}{e};$$

in letzterem Falle ist a in Prozent gerechnet.

Diese Formel kann ferner, wie R. Lorenz („The Electrochemist and Metallurgist", Dezember 1901; siehe auch „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 753 [1901]) gezeigt hat, mit dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik verknüpft gedacht werden.

Die freie Energie, welche erforderlich ist, ein Molekül einer Verbindung (beispielsweise $Pb\,Cl_2$) zu zersetzen, ist

$$e \cdot n \cdot F \cdot (F = 96540\ Cb).$$

Hierbei ist nun aber in der Einführung des Gliedes F implicite vorausgesetzt, dass bei tatsächlicher Ausführung dieses Vorganges die Stromausbeute 100 Prozent beträgt, d. h., dass wirklich auch an den Elektroden so viel abgeschieden werde, als der hindurchgegangenen Strommenge nach dem Faradayschen Gesetze entspricht. In einem mit Reststrom behafteten Troge wird dies letztere nicht der Fall sein. Die Stromausbeute in diesem Troge betrage a. Ferner ist die Polarisation in diesem Troge nicht e, sondern sie betrage e'. Die elektrische Energie, die jetzt gebraucht wird, um in diesem Troge ein Molekül derselben Substanz tatsächlich zu zerlegen, ist: $e' \cdot n \cdot F \cdot \frac{1}{a}$. Um dies an einem Beispiel zu veranschaulichen, sei ein Trog angenommen, in welchem bei der Elektrolyse eine Stromausbeute (bei einer bestimmten Stromdichte) von einem Drittel der theoretischen erzielt wird. Arbeitet man in diesem Troge mit der gleichen Stromstärke wie in dem vorerwähnten (idealen), in welchem theoretische Ausbeuten geliefert werden, so ist es klar, dass es in dem ersteren eine dreimal so lange Zeit erfordert, um die gleiche Menge Substanz abgeschieden zu erhalten, wie in letzterem, woraus sich obige Formel ergibt. Angenommen nun, dass

die Energieen, die es gebraucht, um die gleiche Menge chemische Arbeit zu leisten, d. h. die gleiche Menge Substanz zu bekommen, in beiden Fällen die gleiche seien, so folgt durch Gleichsetzung dieser beiden die Formel $a = \frac{e'}{e}$, die auch geschrieben werden kann $e' = \text{prop. } a$. Ohne Zweifel kann diese Formel nur in erster Annäherung richtig sein, insoweit unter a die wirklichen gesamten Verluste verstanden werden, denn es müssen im depolarisierenden Troge noch weitere Energievernutzungen dadurch stattfinden, dass auch irreversible Stromausbeuteverminderungen vorkommen, die bei dieser Gleichsetzung nicht mitgerechnet sind.

Die besprochene Beziehung zwischen Depolarisation und Stromausbeute kann man prüfen, wenn man für eine bestimmte Substanz im Besitze derjenigen (idealen) Polarisationswerte sich befindet, die vermöge der eingehaltenen Versuchsbedingungen einwandsfrei als nicht depolarisiert betrachtet werden dürfen.

Versuchsanordnungen, in denen man solche Werte erhalten kann, und Resultate solcher Versuche werden in den späteren Abschnitten dieser Monographie beschrieben werden (siehe Kapitel „Freie Energie"). Dieselben sind übrigens identisch mit den Vorrichtungen, welche man anwenden muss, um Elektrolysen von geschmolzenen Salzen mit 100 Prozent Stromausbeute dem Faradayschen Gesetze gemäss auszuführen (siehe Teil II, S. 91). Auch ergeben sich derartige Werte durch die Messung entsprechend zusammengesetzter Ketten (siehe auch Kapitel „Ketten"). Im folgenden ist eine Rechnung nach obiger Formel durchgeführt für das Bleibromid. In der folgenden Tabelle bedeutet e' die bei den Versuchen von R. Lorenz und V. Czepinski gefundenen Werte der Polarisation (siehe S. 23), e die nicht depolarisierten Werte der Polarisation, gemessen von R. Lorenz und O. H. Weber in einem Troge, von welchem die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes nachgewiesen worden war, d. h. in welchem man bei der Elektrolyse tatsächlich die nach dem Faradayschen Gesetze sich berechnenden Mengen Substanz abgeschieden erhielt (siehe diese Versuche im Kapitel: „Freie Energie"). a ber. bedeuten die mit 100 multiplizierten Quotienten dieser beiden. Es wurden nun von R. Lorenz und A. Helfenstein (siehe Teil II, S. 18), verschiedene Stromausbeute-Bestimmungen an Bleibromid bei verschiedenen Temperaturen in einem Apparate vorgenommen, der mit demjenigen völlig gleich war, welchen R. Lorenz und V. Czepinski bei den Bestimmungen der Polarisation benutzt hatten. Die hierbei für verschiedene Stromdichten erhaltenen Werte der

Stromausbeuten sind in der folgenden Tabelle unter 1, 2 und 3 verzeichnet.

Bleibromid.

Temperatur Grad C.	e' Volt	e Volt	a ber. Prozent	1 Prozent	2 Prozent	3 Prozent
400	1,0816	1,0891	99	95,9	96,3	97,1
500	1,0212	1,0517	96	90,9	93,8	95,8
600	0,9450	1,0000	94,5	88,4	92,1	95,4
700	0,8532	0,9530	88	81,5	85,8	89,9

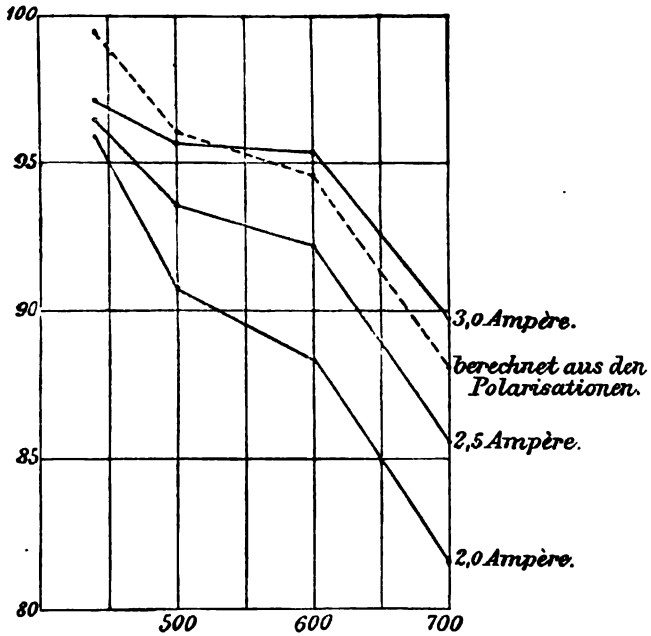


Fig. 9.

Wie man sieht, sind die berechneten Werte mit den bestimmten in beträchtlichem Grade in Übereinstimmung, was besonders anschaulich aus der vorstehenden Kurventafel hervorgeht (siehe Fig. 9). Eigentümlich ist, wie hierbei sogar der Wendepunkt der berechneten und gefundenen Kurven gemeinschaftlich hervortritt, der von einer Art Interferenz der verschiedenen depolarisierenden Momente, die sich teilweise verstärken, teilweise verzögern, herrührt.

Führt man diese Rechnungen an den Versuchen von R. Lorenz und V. Czepinski über die Polarisation des geschmolzenen Silberchlorids durch, so ergibt sich, dass, obzwar derselbe Trog wie bei Bleibromid in Anwendung gekommen ist, die Depolarisationen hier

doch geringer waren und demgemäss die Stromausbeuten sich grösser berechnen. Dies zeigt folgende Tabelle.

Silberchlorid.

Temperatur Grad C.	e_1 Volt	e Volt	a ber. Prozent
460	0,9108	0,9361	97,3
500	0,8965	0,9253	96,9
600	0,8709	0,8983	97.0
700	0,8365	0,8713	96,0
750	0,7946	0,8578	92,6

Es rührt dies davon her, dass das Silber infolge seiner bei diesen Temperaturen noch sehr geringen Dampfspannung (siehe Teil II, S. 78), viel weniger Metallnebel bildet und die Löslichkeit auch eine geringere ist. Wir finden hier also wieder den Parallelismus zwischen Depolarisation und Stromausbeute.

Ebenso könnte man sich mit Hilfe dieser Beziehung orientieren, welche Stromausbeuten die Tröge geliefert haben würden, in denen A. Gockel und andere ihre Versuche über die Polarisation in geschmolzenen Salzen ausgeführt haben.

Eine genauere Prüfung dieser Formel wurde von R. Lorenz und G. Auerbach (G. Auerbach, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 28, S. 1 [1901]) vorgenommen. Es diente hierzu das Bleichlorid, und zwar die Bestimmung der Chlorausbeute an der Anode, nachdem von dieser die Eigenschaften vorher nachgewiesen worden waren (siehe über diese Versuche Teil II, S. 81). Die Polarisation wurde während der Stromausbeuteversuche verschiedentlich durch Messung des nach Stromunterbrechung entstehenden Ausschlages bestimmt. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Beziehung $a = \frac{e'}{e}$ vor dieser strengeren Prüfung **scheinbar nicht stand hielt.** Nur in ganz groben Zügen scheint sie zu gelten. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Übereinstimmung zwischen den aus der Depolarisation berechneten Werten der Stromausbeuten mit den experimentell gefundenen einigermassen gut, allein je höher die Temperatur wird, desto grösser werden die Abweichungen. Immerhin muss aber bemerkt werden, dass anderseits die auf diese Weise bestimmten Polarisationen nicht völlig mit den während der Stromverluste herrschenden koïnzidieren, selbst wenn sie, wie im vorliegenden Falle, in demselben elektrolytischen Troge bestimmt wurden. Während der Elektrolyse werden in jedem Zeitmomente im allgemeinen sowohl die Stromausbeuten als auch die Polarisationen variieren und fluk-

tuieren. Die Stromausbeute, welche durch Bestimmung der nach einiger Zeit abgeschiedenen Mengen ermittelt wird, wird notwendigerweise als mittlere Stromausbeute bestimmt. Wenn nun während dieser Bestimmungen von Zeit zu Zeit der Strom unterbrochen und die Polarisation gemessen wird, so entsprechen die so erhaltenen Werte weder dem Mittel noch überhaupt den während der Elektrolyse herrschenden Polarisationen. Man sieht das schon am Augenschein. Die depolarisierenden Metallnebel (siehe S. 55) gelangen in Wolken oft stossweise zur Anode hin, so dass ganz sicher Ungleichmässigkeiten in dem Verlauf der Depolarisation auftreten müssen. Die üblichen Methoden zur Untersuchung der Polarisation während des Stromdurchganges sind für stärkere Ströme nicht anwendbar. R. Lorenz und G. Auerbach versuchten daher die Beobachtungen in folgender Weise vorzunehmen:

Der Widerstand vor dem Galvanometer wurde vergrössert und dieses dann so geschaltet, dass während der Elektrolyse die Klemmenspannungen am Troge (und deren Schwankungen) bestimmt werden konnten. Da während der Elektrolyse die Stromstärke und der Widerstand sich nicht ändern (konstante Temperatur vorausgesetzt), so müssten die Schwankungen des Galvanometers die Schwankungen der Polarisation anzeigen.

In der Formel $E - e = JW$ (E Klemmenspannung, e Polarisation, J Stromstärke, W Widerstand) ist JW konstant, solange die Temperatur sich nicht ändert. Differentiiert man diese Gleichung, so ist $dE = de$, mithin werden die Schwankungen des Galvanometers, an welchem die Klemmenspannung beobachtet wird, ausschliesslich von den Schwankungen der Polarisation herrühren. In der Tat zeigte sich nun, dass der Wert kein konstanter ist. Jede halbe Minute wurde der Ausschlag abgelesen. Hier sank nun bei den ersten paar Ablesungen der Wert für E ziemlich schnell, um dann um einen Punkt herumzuschwanken.

Es handelte sich nun darum, aus den so erhaltenen Kurven der E nach der Zeit den Mittelwert der während der ganzen Zeit herrschenden Polarisation e' auszuwerten. Denkt man sich die E in ein Koordinatensystem eingezeichnet, in welchem die Zeit als Abszissen, die Werte von E als Ordinaten eingetragen sind, dann wird in diesem Koordinatensystem unterhalb der E-Kurve eine dieser vollkommen parallele Kurve für e' einzuzeichnen sein, deren absolute Lage jedoch durch die vorliegende Methode nicht bestimmbar ist. Zur Berechnung von e' Mittel wurde folgendermassen verfahren. Der

Flächeninhalt der E-Kurve ist $\int E dt$, mithin ist E Mittel, da die Gesamtzeit bekannt ist, $\frac{1}{t}\int E dt$. Es ist:

$$\int E dt = E_1 dt_1 + E_2 dt_2 + E_3 dt_3 + \ldots$$

oder:

$$= E_1 (t_2 - t_1) + E_2 (t_3 - t_2) + \ldots$$

In dem vorliegenden Versuche sind die Ablesungen durchwegs nach je einer halben Minute gemacht, daher ist $dt_1 = dt_2 = dt_3 \ldots$ und also:

$$\int E dt = (E_1 + E_2 + E_3 + \ldots) dt.$$

Nach dieser Formel wurde E Mittel durch Division mit t berechnet. Um hieraus e' Mittel zu erhalten, hat man zu berücksichtigen, dass in dem Koordinatensystem dieses einer der so gefundenen parallelen geraden Linie entsprechen wird, deren Lage ebenso wenig wie die der e'-Kurve fixiert ist. Zu ihrer Fixierung ist es notwendig, eine Annahme zu machen. Dies geschieht am besten, indem man die Anfangspolarisation hypothetisch annimmt. Dieselbe kann als obere Grenze nicht höher sein als der nicht depolarisierte normale Polarisationswert des $PbCl_2$ bei der betreffenden Temperatur. Jedoch ist es unwahrscheinlich, dass dieser Wert erreicht wird, und es kann hierzu auch zweckmässig einer der gemessenen depolarisierten Werte angenommen werden, vielleicht der höchste, oder aber auch in Rücksicht darauf, dass die Polarisation sich wahrscheinlich zunächst nicht vollkommen ausbildet, ein etwas niedrigerer Wert. Da jedoch durch die letztere Annahme eine sehr grosse Willkürlichkeit in der Rechnung eingeführt würde, so sind bei der folgenden Rechnung als die oberste und die unterste Grenze der normale und der höchste depolarisierte Wert angenommen worden. Bezeichnen wir diese mit e und e' und tragen dieselben in unser Koordinatensystem ein, so ergibt sich für e Mittel folgende Formel:

$$e' \text{ Mittel} = E \text{ Mittel} - E + e, \text{ bezw.}$$
$$= E \text{ Mittel} - E + e'.$$

Hiernach wurde e' Mittel berechnet, und die mittlere Stromausbeute ergibt sich dann nach der Formel:

$$100 \cdot \frac{e' \text{ Mittel}}{e} = a.$$

Im folgenden ist als Beispiel eine derartige Beobachtungsserie bei 700° angeführt. (Die Zahlen bedeuten die Werte von E, wie sie nach je einer halben Minute beobachtet wurden.)

4,857	4,763	4,742	4,752
4,836	4,763	4,742	4,752
4,825	4,763	4,752	4,752
4,815	4,763	4,752	4,773
4,804	4,752	4,752	4,773
4,794	4,752	4,752	4,773
4,794	4,752	4,752	4,773
4,784	4,752	4,752	4,763
4,784	4,752	4,752	4,763
4,784	4,752	4,752	4,763

Hieraus ergibt sich:

E Mittel = 4,769,

e Mittel = 1,080, bezw. 1,014,

Stromausbeute = 92,4, bezw. 86,8 Prozent,

je nachdem für e der nicht depolarisierte oder der höchste depolarisierte Wert genommen wurde.

Ein zweiter Versuch bei derselben Temperatur ergab:

E Mittel = 5,024,

e Mittel = 1,082, bezw. 1,016,

Stromausbeute = 92,6, bezw. 86,9 Prozent.

Die beiden Versuche stehen untereinander in guter Übereinstimmung. Die so erhaltenen Werte für die Stromausbeute stimmen in der Grössenordnung mit den bei 700° erhaltenen Stromausbeuten überein.

Ein abschliessendes Urteil über die Formel von R. Lorenz für die Beziehung zwischen Depolarisation und Stromausbeute lässt sich aus den voranstehenden Versuchen nicht gewinnen. Es darf nicht ausser acht gelassen werden, dass sich diese Formel ihrer ganzen Natur und Bedeutung nach lediglich auf denjenigen Teil der bei der Elektrolyse geschmolzener Salze eintretenden Störungen beziehen kann, welcher reversibel verläuft. Neben diesem gehen aber stets auch irreversibel verlaufende Störungen einher. Wenn sich beispielsweise ein Teil der Metallnebel nicht an den Elektroden (wobei diese als Katalysator dienen mögen), sondern innerhalb des elektrolytischen Troges mit dem durch Diffusion ebendorthin gelangenden Halogen unter Rückbildung des Elektrolyten wieder vereinigt, so wird der hierdurch entstehende Verlust elektromotorisch nicht wirksam sein können, er wird irreversibel verlaufen. Ebenso ist die Verdampfung des Metalles von der Kathode irreversibel. Um diese Formel, welche für die Theorie der Polarisation in

geschmolzenen Salzen, sowie überhaupt für die Thermodynamik dieser Systeme von nicht unerheblicher Bedeutung sein könnte, einer genauen Prüfung zu unterziehen, müsste es gelingen, die reversiblen Anteile der Störungsvorgänge experimentell messend von den irreversiblen streng zu sondern und zu trennen, was bis jetzt nicht durchzuführen war.

6. Zusammenhang mit der Ladungsdauer.

(Zeitphänomene.)

Schon Gockel (siehe S. 35) bemerkte bei seinen Untersuchungen über die Polarisation in geschmolzenen Salzen die Tatsache, dass man in ein und demselben elektrolytischen Troge unter sonst ganz gleichen Bedingungen der Elektrolyse verschiedene Werte für die Polarisation erhält, je nachdem man den Versuch mit den gleichen Elektroden wiederholt oder nicht. Einerseits bemerkte er bei der Untersuchung des Bleibromids, dass es sehr lange Zeit dauert, bis bei geringen Stromdichten das der betreffenden Stromstärke entsprechende Maximum der Polarisation sich eingestellt hatte. Auch fand er, dass in dem schon polarisierten Systeme bei Verringerung der Stromstärke die Werte der Polarisation zuweilen nicht wieder sanken, sondern bei Andauer des Stromes sogar im Gegenteil dann noch weiter steigen können. Er führte dies mit Recht darauf zurück, dass die angewendete Kohlenanode noch nicht mit Brom gesättigt ist. Anderseits bemerkte er auch die Hartnäckigkeit, mit welcher einmal mit Halogen getränkte Kohlen ihre Polarisation behalten.

Er legte sich die Frage vor, welche Mengen Brom nötig sind, um das der jeweiligen Stromstärke entsprechende Maximum der Polarisation zu erreichen. Während die Kathode in geschmolzenes Blei eintauchte, dauerte es bei einem Strom von 10 Milliampère etwa 20 Minuten, bis die Polarisation den dieser Stromintensität entsprechenden Maximalwert erreicht hatte. Eine einfache Überschlagsrechnung, bei der man, da es hier nur auf die Grössenordnung ankommt, ausser acht lassen kann, dass Brom bei 400° nicht die normale Dampfdichte hat, und da man auch auf die Reduktion auf Normaldruck verzichten kann, ergibt, dass der Strom von 20 Milliampère in der gegebenen Zeit etwa 1,5 ccm Bromdampf ausscheidet. Nun sind zwar Zahlenangaben über die Absorptionsfähigkeit der künstlichen Kohle für Bromdampf nicht bekannt, man wird aber nach Analogie des Verhaltens der Kohle anderen Gasen gegenüber annehmen dürfen, dass das mit dem Elektrolyten in

Berührung stehende Stück Kohle von einigen Quadratcentimetern Oberfläche durch das obige Gasvolumen noch lange nicht gesättigt sein würde, wenn nicht die Kohle stark mit dem geschmolzenen Salze durchtränkt wäre. Gockel behandelte Kohlen, die als Elektroden gedient hatten, tagelang mit siedendem Wasser oder Säuren, wobei das Lösungsmittel häufig gewechselt wurde, ohne dass es ihm gelungen wäre, ein solches Stück Kohle vollständig zu reinigen und es wieder in den ursprünglichen Zustand einer frischen Elektrode zurückzuführen.

Er umging die hierdurch auftretenden Schwierigkeiten dadurch, dass er zu seinen Versuchen stets neue Elektroden verwendete. Bezüglich der von ihm geprüften logarithmischen Formel für die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte (siehe S. 34) kommt er zu dem Schlusse, dass ihr die Annahme zu Grunde liegt, dass die Konzentration der in der Anode absorbierten Gase proportional der zwischen den Elektroden herrschenden Potentialdifferenz sei. Die Potentialdifferenz muss also hierbei die Rolle des Druckes im Henryschen Gesetz spielen. Da nun aber dem Gesetze von Henry, wie die Versuche von Hunter Journ. of Chemical Soc.", [2] Bd. 3, S. 100 [1865]) bezüglich der Absorption von Dämpfen in festen Körpern zeigen, nur eine beschränkte Gültigkeit zukommt, so ist nach Gockel anzunehmen, dass die erwähnte Voraussetzung bei der Ableitung der logarithmischen Formel nicht streng gültig ist. Und zwar scheint sie nach den Versuchen von Gockel zu versagen bei höheren Stromdichten und Temperaturen, die weit oberhalb des Schmelzpunktes der Salze liegen. Unter diesen Umständen konvergieren, wie auch Gockel schliesst, die Polarisationswerte gegen ein Maximum, so dass die logarithmische Kurve durch eine Hyperbel ersetzt werden muss. Gockel bemerkt übrigens, dass das Resultat, die Zunahme der Polarisation werde durch die Absorption der Gase durch die Elektrode bedingt, sich nicht ohne weiteres ableiten lässt. Es würde dies voraussetzen, dass der Absorptionskoëffizient mit steigendem Drucke abnimmt; die Versuche von Hunter zeigen aber, dass auch das Gegenteil möglich ist.

Die Verhältnisse der Sättigung von Kohlenanoden mit Halogen, besonders Chlor bei der Elektrolyse geschmolzener Salze und deren Einfluss auf die Polarisation sind dann gleichzeitig und später von R. Lorenz in Gemeinschaft mit J. Sacher und G. Auerbach näher studiert worden (siehe J. Sacher, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 28, S. 385 [1901]; G. Auerbach, „Zeitschr. f. anorg. Chemie",

Bd. 28, S. 1 [1901]; R. Lorenz, „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 753 [1901]).

R. Lorenz und J. Sacher studierten die Entladung einer polarisierten Zelle mit geschmolzenem Bleichlorid. Die Zelle wurde bei konstanter Temperatur durch einen elektrolysierenden Strom polarisiert und hierauf die Polarisation durch ein voltmetrisches Polarisationsgalvanometer (siehe die Methode der Polarisationsentladung im folgenden Abschnitt) entladen. Als Polarisationszelle diente das **V**-Rohr (siehe Teil II, S. 11 und Teil III, S. 12). Um den Einfluss der Trennung des Anoden- und Kathodenraumes auf die Polarisation kennen zu lernen (siehe diesen Einfluss S. 48), wurden Parallelversuche angestellt, so dass jeweils eine Versuchsserie mit Anwendung der eingekapselten Elektroden (siehe hierüber Teil II, S. 93), die zweite ohne dieselben durchgeführt wurden. Für den in diesem Absatz zu besprechenden Zusammenhang mit der Ladungsdauer (Zeitphänomene) kommen lediglich die Beobachtungen ohne eingekapselte Elektroden aus dieser Arbeit in Frage. Die Beobachtungen mit eingekapselten Elektroden werden in dem folgenden Abschnitte (siehe daselbst) wiedergegeben werden.

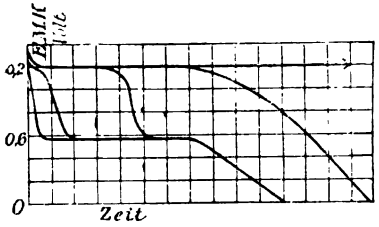


Fig. 10.

Polarisiert man ganz reines Bleichlorid mit einer gewissen Stromstärke eine gewisse Zeit hindurch (z. B. 0,5 bis 1 Minute), so hat die zugehörige Entladungskurve folgende Form: Nach Unterbrechung des Hauptstromes und gleichzeitigem Einschalten des Galvanometers schlägt dieses sehr stark aus, wendet sich dann mit steigender Dämpfung zurück, bleibt (oft kaum 2 Sekunden) auf einem gewissen Punkte stehen und sinkt dann mit beschleunigter Geschwindigkeit und nachheriger Dämpfung auf einen zweiten Punkt, den es durch längere Zeit innehält, um dann langsam und stetig dem Nullpunkte zuzustreben. In der Tat kann man bei der Polarisationsentladung im geschmolzenen Bleichlorid zwei ausgezeichnete Punkte feststellen, von denen der eine zunächst eine kleine Kapazität, der andere eine grosse Kapazität besitzt. Schickt man nun bei jeder folgenden Ladung immer grössere und grössere Elektrizitätsmengen in den Trog, indem man entweder unvollständig entladet und Dauer und Stromstärke der einzelnen Ladungen konstant hält, oder indem man nach vollständiger Entladung Stromstärke und Ladungszeit vergrössert, so erhält man eine Reihe von Entladungskurven, welche

gleichsam einer successive in der Zeit fortschreitenden Elektrolyse in ihren verschiedenen Stadien entsprechen. Es zeigt sich hierbei, dass bei jeder folgenden Wiederholung der Polarisationsentladung das Galvanometer immer länger und länger auf dem ersten Punkte verweilt, während der zweite Punkt immer mehr in den Hintergrund tritt. Das schematische Kurvenbild dieser Vorgänge gibt die vorstehende Fig. 10 (S. 67).

Diesen Tatbestand ersieht man leicht aus den folgenden Tabellen und Kurven.

Beobachtung 1a.

Polarisiert wurde mit 2,5 Amp. während 1,5 Minuten, Temperatur 640°, Elektroden 6 mm stark; die elektromotorische Kraft wurde nach je 2 Sekunden abgelesen.

Volt	Volt	Volt	Volt
1,302	0,720	0,602	0,315
1,236	0,742	0,576	0,278
1,203	0,720	0,560	0,232
1,001	0,703	0,553	0,204
0,902	0,680	0,489	0,180
0,837	0,671	0,442	0,132
0,793	0,655	0,400	0,112
0,756	0,638	0,361	
0,741	0,615	0,347	

Beobachtung 2a.

Polarisiert wurde mit 2,3 Amp. während 10 Minuten, Temperatur 586°, Elektroden 6 mm stark, Ablesung der Volt alle 2 Sekunden.

Volt	Volt	Volt	Volt
1,288	1,067	0,754	0,589
1,214	1,049	0,736	0,570
1,196	1,012	0,718	0,552
1,178	0,975	0,699	0,534
1,159	0,920	0,681	0,515
1,141	0,865	0,662	0,497
1,122	0,846	0,644	0,478
1,104	0,810	0,626	
1,086	0,773	0,607	

Beobachtung 3a.

Polarisiert wurde mit 1,5 Amp., Dauer der Elektrolyse 15 Minuten, Temperatur 653°, Elektroden 6 mm stark, Ablesung nach je 2 Sekunden.

Volt	Volt	Volt
1,288	1,101	0,612
1,263	1,083	0,520
1,241	1,065	0,503
1,232	1,046	0,431
1,224	1,010	0,405
1,221	0,955	0,342
1,222	0,942	0,317
1,200	0,917	0,230
1,185	0,851	0,206
1,178	0,814	0,182
1,160	0,758	0,161
1,144	0,716	0,135
1,132	0,636	

Das Bild der drei Entladungskurven ergibt Fig. 11.

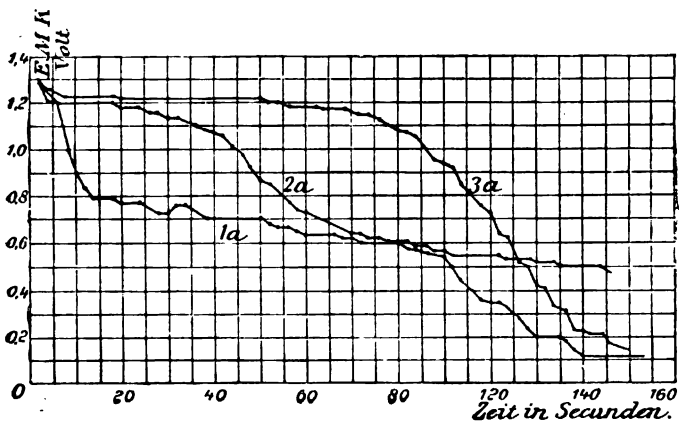


Fig. 11.

Die erste Kurve weist den höheren Polarisationspunkt nicht auf, lässt hingegen den niederen (von 0,76 bis 0,56 Volt bei 640°) deutlich erkennen. In Kurve 2 finden wir beide Punkte vertreten (den höheren bei 1,20 Volt, den niederen bei etwa 0,55 Volt), Kurve 3 ergibt nur den höheren Polarisationswert (von 1,22 Volt bei 653°). Der Umstand, dass der höhere Polarisationswert immer deutlicher wird, je weiter man die Ladung getrieben hat, erklärt sich durch

folgende Beobachtungen, welche man während der Ladungen und Entladungen anstellen kann. In dem Masse, als die Anzahl der in dem Troge zurückgebliebenen, bezw. überschüssigen Elektrizitätsmengen anwächst, bemerkt man um die Anode eine sich steigernde Aufhellung des Elektrolyten. Derselbe ist zuerst durch die von der Kathode aufsteigenden und herankommenden Metallnebel ganz dunkel gefärbt (siehe S. 55). Die Anode befindet sich hiernach zunächst in einer Masse von starker depolarisierender Kraft (siehe S. 56), so dass eine Sättigung mit Chlor dort nicht eintreten kann. Allmählich wird aber in der Anode bei fortgesetzten Ladungen das Chlor in den Überschuss kommen, dadurch, dass die Anode selbst mehr und mehr Chlor durch Absorption in Reserve hält. Dies führt schliesslich dahin, dass die Bleinebel in der Umgebung der Anode aufgezehrt werden, was sich durch die lichtere Farbe bemerkbar macht. Gleichzeitig erkennen wir bei den Kurven der Polarisationsentladung das Hervortreten des ersten Punktes und die Verminderung des zweiten. Letzterer entspricht daher einer Depolarisation, ersterer dem Polarisationsmaximum, dem das System zustrebt. Hierdurch ist nicht nur der Zusammenhang zwischen Depolarisation und Metallnebel nochmals erwiesen (siehe S. 56), sondern es sind Ursachen zeitlicher Veränderungen der Polarisation qualitativ erkannt.

Diese Beobachtungen von R. Lorenz und J. Sacher veranlassten R. Lorenz und G. Auerbach, bei ihren Untersuchungen über die Stromausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid an der Anode (siehe Teil II, S. 81) gleichzeitig die Polarisationen zu messen und dieselben mit den stattfindenden Stromverlusten in Beziehung zu bringen und zu vergleichen (siehe hierüber S. 61). Bei diesen Versuchen beobachteten sie jedoch ausser den dauernden und konstanten Depolarisationen, welche sich nach einiger Zeit einstellen, auch Zeitphänomene, welche dieselben waren wie bei den soeben erwähnten Untersuchungen. Die folgende Kurventafel enthält eine derartige Versuchsserie. Die Kurven I, II, III, IV sind der Reihe nach zu aufeinander folgenden Zeiten aufgenommen (Fig. 12).

Es wurde zuerst 5 Minuten lang elektrolysiert, dann der Strom unterbrochen und die Polarisationsentladung 5 Minuten lang beobachtet, dann 10 Minuten lang elektrolysiert und 5 Minuten entladen, dann 10 Minuten elektrolysiert, 5 Minuten entladen und so fort. Wie man sieht, entwickelt sich der „erste“ Polarisationspunkt bei dieser Operation mehr und mehr. Gleichzeitig war bei diesen Versuchen bezüglich der Stromausbeute nachweisbar, dass ein Steigen derselben stattfindet.

Ein sehr interessanter, hierher gehöriger Versuch wird auch von A. Gockel (l. c., S. 33) angeführt: Die elektromotorische Kraft der Kombination Kohle — Blei geschmolzen — Bleijodid — Kohle wurde etwas unterhalb des Schmelzpunktes des Elektrolyten nach der Kompensationsmethode zu 0,595 Volt gefunden. Dieselbe stieg aber auf 0,740 Volt, als der den positiven Pol bildende Kohlenstab durch

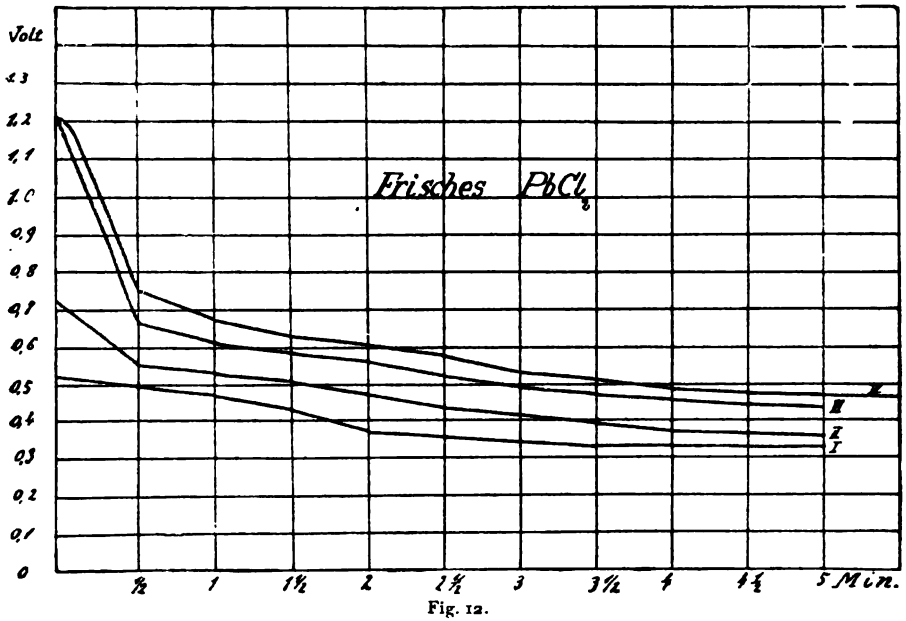


Fig. 12.

einen ebensolchen ersetzt wurde, der längere Zeit Joddämpfen ausgesetzt war. Diese elektromotorische Kraft von 0,740 Volt, sank aber rasch auch bei ungeschlossenem Elemente, offenbar weil das Jod aus der Kohle herausdiffundierte.

7. Die normale Form der Polarisationsentladung.

Die Methode der Polarisationsentladung.

Es ist bereits in den vorigen Abschnitten wiederholt die Methode der Polarisationsentladung erwähnt worden (siehe S. 67). Die Zelle wird bei konstanter Temperatur durch einen elektrolysierenden Strom polarisiert und hierauf die Polarisation nach Unterbrechung des elektrolysierenden Stromes durch ein voltmetrisches Galvanometer entladen. Wenn die Kapazität der Polarisationszelle verhältnismässig klein ist, so ist es erforderlich, dass vor das Instrument ein genügend grosser Ballastwiderstand vorgeschaltet

werde, um die Stromstärke bei der Entladung möglichst klein zu machen. Einerseits wird dann die Entladung langsamer vor sich gehen und sich in ihren einzelnen Stadien daher leichter beobachten lassen, anderseits wird der Widerstand der Polarisationszelle gegen den des Galvanometers zu vernachlässigen sein, und ebenso derjenige eines Weston- oder Clark-Elementes, so dass sich das Instrument bequem in Volts eichen lässt. Als Messinstrumente werden möglichst hochempfindliche Galvanometer verwendet. Die Wiedemann-Galvanometer folgen den Schwankungen der Polarisation bei der Entladung anscheinend sehr genau, hingegen ist es bei Verwendung von d'Arsonval-Galvanometern nicht leicht, Instrumente zu erhalten, die sich zur Abnahme einer Polarisations-Entladungskurve eignen. Hierfür müssen diese Instrumente so weit gedämpft werden, dass sie ohne zu pendeln und zu schwingen den Änderungen der elektromotorischen Kraft der sich entladenden Polarisation folgen. Die meisten d'Arsonval-Galvanometer sind aber so eingerichtet, dass ihre Dämpfung am günstigsten arbeitet, wenn sie ohne Vorschaltwiderstand beansprucht werden. R. Lorenz verwendet daher seit Jahren für die Aufnahme von Polarisationsentladungen Instrumente, welche von der Firma Edelmann eigens zu diesem Zwecke eingerichtet wurden (siehe O. H. Weber, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 21, S. 305 [1899]). Dieselben sind so eingestellt, dass sie unter Anwendung einer elektromotorischen Kraft von 1 bis 2 Volt und einem Vorschaltwiderstande, der die Skala in eine Voltskala verwandelt (etwa 1 Megohm), gedämpft und aperiodisch sind. Das Instrument wird am besten so eingestellt, dass es bei der Ausführung eines sehr grossen Ausschlages aus der Ruhelage (z. B. 400 mm) infolge eines einmaligen kurzen Stromstosses bei der darauffolgenden Rückkehr zum Nullpunkt höchstens 5 mm über diesen nach der anderen Seite hinausschwingt und dann sofort ohne jede weitere Schwingung und Pendelung in die Ruhelage zurückkehrt. Zu diesem Vorgange soll aber auch die kleinstmöglichste Zeit erforderlich sein, allerhöchstens etwa 3 Sekunden. Wenn dann das Galvanometer dauernd in den sich entladenden Trog eingeschaltet ist, so darf man annehmen, dass es die Schwankungen der Polarisationsentladung genügend genau wiedergibt, wenn dieselben nicht zu rasch erfolgen. Die Ablesungen geschehen am besten in der Weise, dass man die Stellungen des Fadenkreuzes nach dem Schlage eines Metronomes zu Protokoll diktiert. Kurven, nach diesem Systeme aufgenommen, sind in den voranstehenden Abschnitten wiederholt erwähnt und wiedergegeben (siehe S. 69).

Die Form der Polarisationsentladung.

Es wurde dort auch gezeigt, wie die Krümmungen und Haltepunkte dieser Kurven mit den Depolarisationen und den Stromausbeuten in Beziehung stehen (siehe S. 70), es fragt sich nun, wie gestaltet sich die Entladungskurve in einem nicht depolarisierenden Troge, in welchem also auch das Gesetz von Faraday bezüglich der Stromausbeute vollkommen erfüllt ist. Diese Frage konnte R. Lorenz in Gemeinschaft mit J. Sacher und G. Auerbach beantworten (l. c. siehe S. 66). Bei diesen Untersuchungen wurde auf die Erfahrungen über das Gesetz von Faraday bei der Elektrolyse geschmolzener Salze Bezug genommen (siehe Teil II: „Von den Störungen der Elektrolyse", S. 32). Es hatte sich dort gezeigt, dass die Störungen, welche das Faradaysche Gesetz bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erleidet, beseitigt werden können, wenn man die Restströme völlig oder wenigstens nach Möglichkeit unterdrückt. Man konnte auf diese Weise, wie früher dargelegt (siehe Teil II, S. 91), zeigen, dass unter diesen Umständen das Faradaysche Gesetz erfüllbar wird und die Stromausbeuten auf 100 Prozent oder nahe an diesen Wert gelangen. Nachdem nun in den vorigen Abschnitten wiederholt darauf hingewiesen ist, dass die Depolarisationsphänomene den Stromausbeutephänomenen analog sind (siehe S. 57), lag der Gedanke nahe, dass die normale Form der Polarisationsentladung erhalten werden würde, wenn unter den gleichen Bedingungen, unter welchen die Erfüllung des Faradayschen Gesetzes erreicht wird, polarisiert würde. Diese Versuche wurden besonders bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids ausgeführt. Wie früher auseinandergesetzt, vermeidet man die Restströme, welche durch Metallnebel entstehen, durch Anwendung von sogen. „Kapselelektroden" (siehe Teil II, S. 93); es wurde daher im Anschluss an diese Versuche die Polarisationsentladung mit Einkapselung der Elektroden ausgeführt. (Die zugehörigen Versuche ohne Einkapselung sind S. 67 ausgeführt.) Die Kapseln umschliessen sowohl Anode wie Kathode. Einerseits werden auf diese Weise die Metallnebel in der Kathodenkapsel festgehalten und anderseits kann sich der Elektrolyt in der Umgebung der Anode sowie diese selbst eher mit dem abgeschiedenen Halogen sättigen. In diesem Falle nun erhält man Polarisationsentladungen, welche einfach eine konstante elektromotorische Kraft während einer sehr langen Zeit hindurch anzeigen. Derartige Kurven entsprechen völlig den Entladungen von Polarisationssystemen von sehr hohen Kapazitäten, wie solche z. B. in den gebräuchlichen Bleiakkumulatoren vorliegen. Zwei derartige Versuchsreihen sind in folgenden Tabellen an-

geführt (1 u. 2). Die zwischen den Zahlen stehenden Zeiten bezeichnen die Zwischenzeiten zwischen den angegebenen Beobachtungen.

Bleichlorid.

1		2	
Temperatur 607°.		Temperatur 588°.	
Entladung in Volt	Zeit	Entladung in Volt	Zeit
1,288		1,288	
1,214	2 Sek.	1,233	2 Sek.
1,233	2 „	1,251	2 „
1,214	20 „	1,242	30 „
1,205	158 „	1,233	22 „
1,205	60 „	1,224	3 Min., 16 Sek.
		1,214	2 „
		1,196	2 „
		1,178	2 „
		1,159	2 „
		1,067	4 „
		1,012	3 „
		0,791	8 „

Die Beobachtungen werden durch folgende Kurventafel wiedergegeben (Fig. 13).

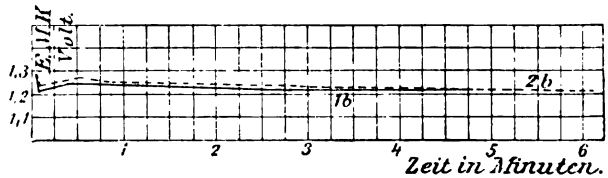


Fig. 13.

Wie aus den vorstehenden Tabellen und Fig. 13 ersichtlich, ist der obere Polarisationswert von solcher Ausgeprägtheit und Konstanz, dass über die Genauigkeit seiner Ablesung kein Zweifel obwalten kann. Mit weiterer Verwendung von Kapselapparaten konnten schliesslich konstante Ausschläge bis zu einer Dauer von 5 Minuten erhalten werden. Lorenz („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 7, S. 284 [1900]) demonstrierte in der Sitzung der VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich einen derartigen Ausschlag von der Dauer von 8 Minuten Konstanz.

Wenn man bei diesen Versuchen die Einkapselungen immer weiter treibt, so werden die Perioden absoluter Konstanz der Polari-

sationsentladung immer länger. Als besonders wirksam erweist es sich in dieser Hinsicht, auch den Gasraum über der polarisierten Elektrode abzuschliessen. Es ist dies eine Forderung, die eigentlich nach unseren Ansichten über die Bedingungen des Zustandekommens definierter elektromotorischer Kraft selbstverständlich ist, doch scheint sie bisher nicht nur bei der Polarisation geschmolzener Salze, sondern bei Polarisationsversuchen überhaupt merkwürdigerweise übersehen worden zu sein. Ein solcher Abschluss des Gasraumes fand bei Versuchen von R. Lorenz und G. Auerbach statt (siehe diese Versuche in Teil II, S. 81), bei welchen die Ausbeute an Chlor an der Anode bestimmt wurde und der Anodenraum zu diesem Zwecke abgeschlossen werden musste. Während sämtlicher Versuchsreihen, welche dazu dienten, den Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für die Anode zu erbringen, wurde auch die Polarisation beobachtet. Bei der ersten Reihe (siehe Teil II, S. 102) stand nach Beendigung des Versuches das Galvanometer eine Stunde lang auf 1,202 Volt, ohne die geringsten Schwankungen auszuführen. Da der Apparat dann auseinander genommen werden musste, konnte nicht festgestellt werden, wie lange dieser konstante Ausschlag noch weiter gedauert haben würde. Die Polarisation bei der zweiten Reihe (siehe Teil II, S. 103) ergab ebenfalls den Wert von 1,2 Volt. Als die Schmelze im Kathodenschenkel fast erstarrt war und der Apparat dann in diesem Zustande stehen blieb, blieb das Galvanometer schliesslich 3 Stunden lang auf 1,343 Volt stehen. Bei der vierten Reihe (siehe Teil II, S. 104) war die Schmelze im Kathodenraum fast vollständig erstarrt und das Galvanometer zeigte den Wert von 1,402 Volt an. Alle diese Ausschläge sind von ungemein langer Dauer.

Unterbrechung der normalen Polarisationsentladung durch eine vorübergehende Depolarisation.

Einen äusserst interessanten Fall der Unterbrechung der normalen Polarisationsentladung durch eine vorübergehende Depolarisation, welcher zugleich die depolarisierende Kraft der Metallnebel auf das schlagendste erweist (siehe S. 56) konnten R. Lorenz und J. Sacher (l. c. siehe S. 66) beobachten. Der betreffende Polarisationsversuch war in dem **V**-förmigen Apparate durchgeführt, und zwar so, dass sich die Anode in dem einen Schenkel des **V**-Rohres befand, in welchem sie mit einer Kapsel umgeben war (siehe Teil II, S. 93). Die Kathode ragte bis in die Spitze des **V**-Rohres herab und tauchte dort in den durch Elektrolyse abgeschiedenen

Regulus von Blei. Als Elektrolyt kam Bleichlorid zur Verwendung. Während der Dauer einer der soeben (siehe S. 74) beschriebenen konstanten Entladungen gelangte nun eine Schliere des Metallnebels an die Öffnung des anodischen Kapselrohres (siehe die Beschreibung dieser kleinen Öffnung in Teil II, S. 93). Ausserhalb der Kapsel im Schenkel des V-Rohres war der Elektrolyt ganz klar und nebelfrei. Während nun der Ausschlag des Galvanometers vorher konstant auf etwa 1,2 Volt stand, sank er in dem Augenblick, als der Metallnebel durch das Kapselloch in die Kapsel gedrungen war und die Elektrode berührte, sofort und blieb auf einem niedrigen Punkte stehen. Es gelang nun, die in den Anodenraum eindringende Schliere dadurch abzuschneiden, dass das Kapselrohr um 180° gedreht wurde, so dass das Kapselloch, durch welches die Kommunikation mit dem übrigen Elektrolyten hergestellt ist, in den erwähnten

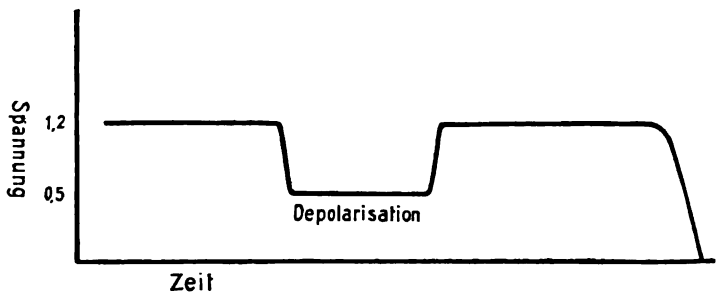


Fig. 14.

noch hellen Teil der Schmelze im Schenkel des V-Rohres hineingeriet. Die schwarze Schliere war nun in dem Anodenraume eingeschlossen. Das Galvanometer stand hierbei auf dem niedrigen Werte von 0,72 Volt. Durch den im Anodenschenkel und wohl auch im Kohlenstabe vorhandenen Überschuss an Chlor wurde nun aber die Schliere allmählich aufgezehrt, indem sie unter Vereinigung des in ihr enthaltenen metallischen Bleis mit dem Halogen Bleichlorid bildete. Hierdurch hellte sich die Umgebung der Anode im Kapselrohre wieder auf, und während die ursprüngliche Farbe des reinen nebelfreien Bleichlorids wieder hervortrat und der Elektrolyt wieder durchsichtig wurde, stieg das Galvanometer wieder auf seinen ursprünglichen Ausschlag zurück und zeigte die frühere Polarisation von 1,2 Volt an. Auf diesem Punkte blieb es dann noch längere Zeit stehen. Das hier Dargelegte wird durch beistehende Kurve (siehe Fig. 14) veranschaulicht, die wohl einer näheren Erklärung nicht bedarf.

8. Zusammenhang der Polarisationsentladung mit der Anwesenheit verschiedener Ionen an den Elektroden.

Polarisationsentladung am geschmolzenen Ätznatron.

Wenn an einer Elektrode bei der Polarisation mehrere Ionen abgeschieden werden und diese sich an denselben aufsammeln, so werden bei der Entladung kombinierte Kurven ausgebildet.

Die Kombination geschieht derart, dass zuerst das Ion mit höherer elektromotorischer Kraft entladen wird, worauf die Entladung des zweiten Ions mit niederer elektromotorischer Kraft einsetzt. Die beiden Kurven gehen ineinander über, so dass das folgende Kurvenbild entsteht (siehe Fig. 15).

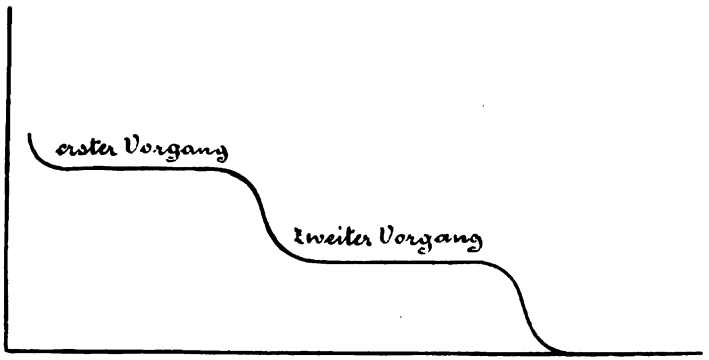


Fig. 15.

Derartige Polarisations-Entladungskurven, an welchen sich zwei Vorgänge der Reihe nach abspielen, wurden von R. Lorenz und J. Sacher (J. Sacher, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 28, S. 385 [1901]) bei der Elektrolyse des geschmolzenen Ätznatrons beobachtet. In neuerer Zeit sind solche Kurven allgemeiner bekannt geworden dadurch, dass dieselben an den jetzt vielfach untersuchten alkalischen Akkumulatoren hervortreten, wodurch das Verständnis für derartige Untersuchungen und für deren Beweiskraft wesentlich erleichtert ist.

Bei Untersuchung geschmolzener Ätzalkalien fällt es ausserordentlich schwer, ein passendes, widerstandsfähiges Gefässmaterial zu finden; wir sind bei solchen Versuchen im allgemeinen auf Metalle angewiesen, von denen Gold, Platin, Silber, Eisen und Nickel verwendbar sind. Doch erfüllen auch sie ihren Zweck nur teilweise, da, mit Ausnahme des Goldes allenfalls, alle mehr oder weniger von geschmolzenen Alkalihydroxyden korrodiert werden. Auch Silber wird angegriffen. Es ist vor allem der Sauerstoff der Luft, der den

Angriff der Schmelze gegen das Metall bedingt; dies erkennt man schon daran, dass Silbergefässe hauptsächlich an der Grenze, wo Schmelze und Luft zusammentreffen, merklich korrodiert werden. Bei der Elektrolyse von Natriumhydroxyd ist Silber als Anodenmaterial aus diesem Grunde nicht zu verwenden, da die Anode unter dem Einflusse des entwickelten Sauerstoffs aufgezehrt wird. Auch Platin erwies sich als Anodenmaterial nicht gerade als zweckmässig, da dasselbe bei hohen Stromstärken ebenfalls in beträchtlicher Menge in die Schmelze übergeht. Eisen widersteht der Einwirkung letzterer, sobald sich der sogen. passive Zustand eingestellt hat. Als Polarisations-

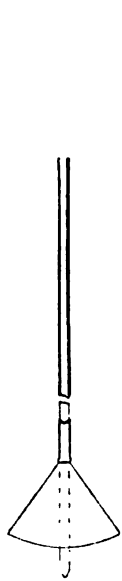


Fig. 16.

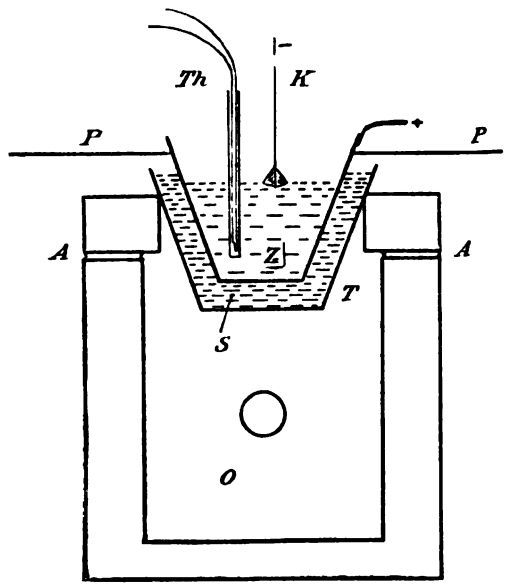


Fig. 17.

zelle wurden bei den folgenden Versuchen gestanzte Eisentiegel, die gleichzeitig die Anode bildeten, angewendet, bei einigen Vorversuchen auch Nickeltiegel; dieselben wiesen jedoch stets einen gewissen Gehalt an Kupfer auf und waren dann unbrauchbar. Als Kathoden dienten Stricknadeln von 1 und 2 mm Durchmesser, auf welche behufs Vergrösserung der Kapazität der Elektrode kleine „Eisenhütchen" mit einer federnden Eisenhülse geschoben wurden. (Vergl. Fig. 16.)

Der als Polarisationszelle und als Anode verwendete Schmelztiegel aus Eisen wurde zwecks Erlangung konstanter Temperaturen in einem zweiten Eisentiegel in Sand gebettet und in einem Fletcherschen Ofen mittels des dazu gehörenden Fletcherschen Brenners oder eines Gebläses erhitzt.

In der Fig. 17 ist der Heizapparat schematisch wiedergegeben; es bedeuten die Buchstaben: *Z* Polarisationszelle, *T* Eisentiegel, *S* Sandschicht, *P* Asbestplatte, *A* Austrittsöffnung für die Verbrennungsgase, *O* Ofen, *Th* Thermoelement, *K* Kathode.

Bei dieser primitiven Anordnung musste das Augenmerk darauf gerichtet sein, dass die Verbrennungsgase von der Schmelze möglichst ausgeschlossen seien. Zu diesem Zwecke umgab man den Polarisationstiegel mit einer grösseren Asbestpapierplatte, in welche ein kreisrunder Ausschnitt gemacht wurde, der dem äusseren Durchmesser des Tiegels entsprach.

Schmilzt man reines Ätznatron in einem Eisentiegel, so beobachtet man zunächst einen Entwässerungsvorgang in der Schmelze. Dieselbe ist anfangs farblos, nach einiger Zeit färbt sie sich hellgrün, mit fortschreitender Erwärmung wird sie dunkelgrün, bis sie schliesslich nach einer gewissen Zeit — bei höherer Temperatur etwas schneller — eine rötlich dunkelbraune Farbe annimmt, die sie bei weiterer Erwärmung und auch bei der Erkaltung bis beinahe zum Erstarrungspunkte beibehält. Taucht man in die Schmelze einen Eisendraht und verbindet man Draht und Tiegel mit einem Spannungsmesser, so beobachtet man anfangs, wenn die Schmelze noch kaum grünlich gefärbt ist, zwischen Draht und Tiegel keine oder nur nach einigen Hundertstel Volt zählende Spannungen, diese wachsen nach Verlauf einer halben oder einer Stunde bis über 1 Volt an und nehmen dann nach einiger Zeit wieder ab. Wenn das System diese Perioden der Entwicklung eines einmaligen „Spannungsschwalles“ durchgemacht hat, treten dann Spannungsdifferenzen, z. B. beim stärkeren Erwärmen oder Wiederabkühlen, wenn man sonst nicht viel verändert, nicht mehr auf. Die Elektroden sind passiv geworden. (Die Ansichten über die Ursachen dieser Passivität siehe in dem folgenden Abschnitt „Ketten“ unter „Das Brennstoffelement mit geschmolzenen Elektrolyten“.) Bei den Polarisationsmessungen muss man dies Verhalten des Eisens in der Alkalihydroxydschmelze berücksichtigen, indem man vor jeder Polarisationsmessung galvanometrisch prüft, ob das System Eisentiegel-Schmelze-Eisennadel stromlos geworden ist. Potentialdifferenzen zwischen Tiegel und Draht von einigen Hundertstel Volt sind immer vorhanden, doch dürften dieselben nicht weiter von Belang sein. Die ersten Polarisationsversuche wurden von R. Lorenz und J. Sacher in einem Troge ausgeführt, der als Kathode lediglich eine frei in die Schmelze eintauchende Nadel enthielt. Polarisierte man dieses System mit 10 Amp., so sah man an der Oberfläche der Schmelze um die Nadel herum ein Kügelchen von metallischem

Natrium entstehen, gleichzeitig bemerkte man aber trotz des zuerst beim Einschmelzen vor sich gegangenen (oben erwähnten) Entwässerungsprozesses dort gleichzeitig eine Wasserstoffentwicklung. An der Anode bildete sich bei diesen Versuchen Sauerstoff. Die so erhaltenen Kurven der Polarisationsentladung liessen auf zu kleine Kapazität des Systemes schliessen, was mehr in der Konstruktion der Kathode als der Anode ihre Ursache hatte, da letztere ja immerhin eine grosse Oberfläche besass. Es wurde daher als Kathode die oben beschriebene Hutvorrichtung angewendet. Unter dem Hute konnten sich Wasserstoff und Natrium ansammeln und so wurde die Kapazität der Elektrode verbessert. Der „Elektrodenhut" musste nun aber vor den Versuchen in der Schmelze passiviert werden. Er wurde daher zuerst in die

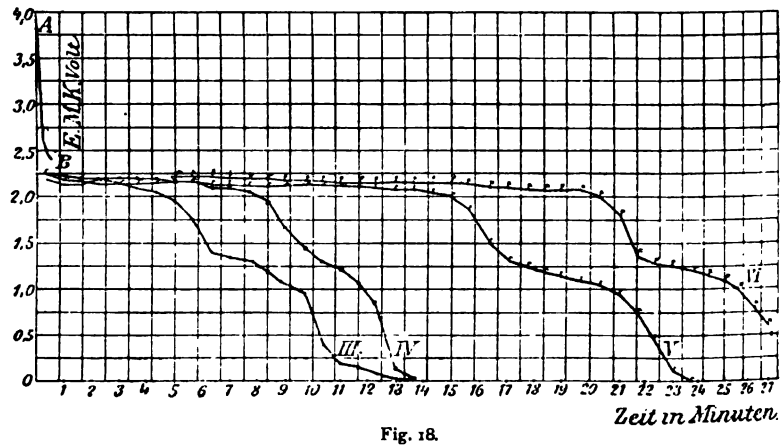


Fig. 18.

Schmelze untergetaucht, bis die Passivität eingetreten war. Dann wurde er in die Höhe gehoben und in die normale Stellung gebracht, wobei sein Rand die Oberfläche der Schmelze eben berührte. Auf diese Weise sind die Resultate folgender Tabellen erhalten worden. Die Ablesungen bei der Polarisationsentladung erfolgten in Zwischenpausen von je 20 Sekunden. Die in den Tabellen enthaltenen Daten sind auf einer Kurventafel aufgetragen (siehe Fig. 18). Als Ausgangspunkt der Zeitzählung wurde der Augenblick genommen, in welchem der Galvanometerspiegel in Umkehr begriffen ist. Der erste in den Kurven eingezeichnete Punkt ist also der vom maximalen Galvanometerausschlage nach 20 Sekunden beobachtete. Die Ausschläge innerhalb der ersten 20 Sekunden entziehen sich der Beobachtung. Den ungefähren Verlauf der Kurve vom Punkte der grössten Elongation zeigt das Kurvenstück AB (siehe Fig. 18). In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen, welche den Spannungen der Polarisations-

entladung beigefügt sind, die Anzahl der Angaben, welche sich in gleicher Weise nach je 20 Sekunden wiederholen.

Versuch III.

Kathode von 2,1 mm Dicke tauchte 1,5 cm tief in die Schmelze ein; polarisiert wurde mit 14 Amp. 1,5 Minuten lang.

T° C.	Volt	T° C.	Volt	T° C.	Volt	T° C.	Volt
451	2,21*		2,05		1,30**	450	0,18
	2,18*		1,98	451	1,27**		0,14
	2,17*(2)		1,95		1,22*		0,11
	2,16*	452	1,86		1,16**		0,10
	2,18*(2)		1,74		1,11**		0,07
447	2,17*		1,55		1,05**		0,05
	2,16*		1,42**		0,93		0,03
	2,14*		1,38**		0,78	453	0,01
	2,12		1,37**		0,44		0,01
	2,10		1,33**		0,25		

Versuch IV.

Kathode von 1,5 mm Dicke tauchte 1,2 cm tief ein; Stromstärke des polarisierenden Stromes 14 Amp.; Dauer der Elektrolyse 2,5 Minuten.

T° C.	Volt	T° C.	Volt	T° C.	Volt	T° C.	Volt
432	2,25*		2,17*		1,95		1,18
	2,23*(2)		2,16*(2)		1,87		1,11
	2,22*		2,15*		1,68		1,02
	2,20*		2,14*		1,55		0,87
	2,21*		2,12*		1,47		0,56
	2,20*(2)	452	2,11*(2)	436	1,40		0,14
	2,18*		2,10*		1,31	438	0,05
	2,19*		2,07		1,27		0,02
435	2,18*(3)		2,00		1,23		

Versuch V.

Kathode, 2,1 mm dick, tauchte 1,3 cm tief ein; polarisiert wurde mit 13 Amp. 5 Minuten lang.

T° C.	Volt	T° C.	Volt	T° C.	Volt	T° C.	Volt
214	2,25*	422	2,12*(4)		1,95		1,11**
	2,21*		2,13*(4)		1,87		1,08**
	2,20*		2,12*	416	1,71		1,06**
	2,18*(2)	423	2,13*		1,51		1,01
	2,17*		2,12*		1,35**		0,95
417	2,16*(3)		2,11*(2)		1,31**	421	0,88
	2,17*		2,10*(2)		1,28**		0,76
	2,15*		2,09*(2)		1,25**		0,67
	2,17*	419	2,08*(2)		1,23**		0,48
	2,16*(2)		2,07*	420	1,21**		0,22
422	2,15*(4)		2,06*		1,20**		0,10
	2,14*(2)		2,03		1,17**		0,05
	2,13*(2)		2,00		1,15**	423	0,01

Versuch VI.

Kathode von 2,1 mm Durchmesser tauchte 1,4 cm tief ein; Stromstärke des polarisierenden Stromes betrug 12,5 Amp.; Dauer der Elektrolyse: 8 Minuten.

T^0 C.	Volt	T^0 C.	Volt	T^0 C.	Volt	T^0 C.	Volt
412	2,28*		2,15*(4)		1,98		1,05
	2,26*	409	2,16*(3)		1,81		0,98
	2,24*		2,15*(6)	405	1,54		0,90
	2,23*		2,14*		1,37**		0,78
	2,22*(2)	409	2,13*(2)		1,32**	406	0,72
407	2,21*(2)		2,14*		1,29**		0,62
	2,20*(2)		2,13*		1,26**		0,34
	2,19*(4)		2,12*(3)		1,25**		0,22
405	2,18*(3)	407	2,11*(2)		1,24**		0,14
	2,19*(5)		2,12*		1,21**		0,08
	2,18*(4)		2,10*	406	1,19**		0,05
	2,17*(2)		2,09		1,16**		0,02
	2,16*(3)		2,05		1,15**	405	0,01
408	2,15*(2)		2,03		1,11		

Die Kurven (siehe Fig. 18) verlaufen nach dem steilen Abfall AB längere Zeit (je nach der grösseren oder kleineren Kapazität der angewandten Elektroden) beinahe parallel zur Abscissenachse. Innerhalb dieses Kurvenstückes befindet sich zweifelsohne der zu bestimmende Polarisationswert. Als solcher wurde das Mittel derjenigen Werte der elektromotorischen Gegenkraft angenommen, die in den diesem Kurventeile angehörenden Zeiten fixiert wurden. In den obenstehenden Tabellen sind die Daten, welche zur Ermittlung des Mittelwertes benutzt wurden, mit einem Sternchen * versehen.

Auf diese Weise wurde aus den vier Tabellen der Polarisationswerte zu

2,17 Volt bei 450°, 2,18 Volt bei 434°,
2,14 „ „ 421°, 2,17 „ „ 408°,

ermittelt. Derselbe entspricht der Natriumpolarisation. An der Kathode kann man bei Unterbrechung der Beobachtung während der Entladung bis auf etwa 1,9 Volt metallisches Natrium deutlich wahrnehmen. Von 2,1, bezw. 2 Volt fällt die Kurve steil ab bis auf ungefähr 1,4 Volt. Von etwa 1,3 Volt an erfährt die Polarisation mit der Zeit eine geringere Abnahme; die Kurve verflacht sich wieder, worauf bei etwa 1,1 Volt abermals ein rascher Abfall erfolgt, und zwar bis auf etwa 0,25 Volt, von wo ab die Grösse der elektromotorischen Kraft, mit der Zeit langsam abnehmend, sich dem Nullwerte nähert. Der Wendepunkt in der Nähe von 1,3 Volt entspricht aller Wahrscheinlichkeit nach der Wasserstoffpolarisation; dass er nicht

so scharf ausgeprägt ist wie derjenige der Natriumpolarisation, ist nicht überraschend, da die mit Wasserstoff beladene Elektrode eine geringere Kapazität besitzt, als wenn sie mit Natrium beladen ist. Im allgemeinen sind ja Polarisationsmessungen in den Fällen, wo gasförmige Körper zur Abscheidung gelangen, schwieriger auszuführen als in jenen, wo die Elemente in flüssigem oder festem Zustande abgeschieden werden.

Berechnet man in gleicher Weise wie oben den Mittelwert dieses zweiten Wendepunktes, so ergibt er sich zu 1,26 Volt bei 452°, 1,20 Volt bei 418°, 1,24 Volt bei 405°. Die hierbei in Betracht gezogenen Daten sind mit Doppelstern ** versehen.

Zu berücksichtigen wäre sodann noch ein Wendepunkt der Kurve unterhalb 0,25 Volt, auf dessen Interpretation nicht eingegangen ist.

Dass es sich bei diesem von R. Lorenz und J. Sacher bei der Polarisationsentladung gefundenen zweiten Punkte tatsächlich um die elektromotorische Kraft der Knallgaskette in geschmolzenem Ätzalkali handelt (Kathode beladen mit Wasserstoff, Anode beladen mit Sauerstoff), wurde durch die Untersuchungen von R. Lorenz und J. Sacher über die Zersetzungsspannung der Natriumhydroxydschmelze sichergestellt (siehe daselbst).

9. Polarisationsentladungen an Metalldampfelektroden.

R. Lorenz und O. H. Weber haben Polarisationen in geschmolzenen Elektrolyten gemessen, bei denen es sich um Metalldampfelektroden handelt (O. H. Weber, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, Bd. 21, S. 305 [1899]).

Kadmiumchlorid. Von allen Metallen, die zur Beobachtung derartiger Ketten Verwendung finden könnten, ist das Kadmium das bequemste. Das Kadmium genügt den Bedingungen, die zu erfüllen sind, wenn ein System

Metall dampfförm. | geschmolz. Elektrolyt | Halogen, gasf.

aufgebaut werden soll.

1. Sein Siedepunkt liegt oberhalb des Schmelz- und unterhalb des Siedepunktes des Elektrolyten;

2. das spezifische Gewicht des Metalles ist grösser als das des geschmolzenen Elektrolyten, es schwimmt also das Metall nicht auf der Schmelze, wobei es sich an der Luft oxydieren könnte.

3. das Metall geht keine Verbindung mit dem Elektrodenmaterial ein.

Von den die Messung der elektromotorischen Kraft der Polarisation beeinflussenden Störungen ist bereits oben (siehe S. 45) gesprochen. Je schärfer Anoden- und Kathodenraum getrennt werden, je weniger also dem Kadmiumdampf Gelegenheit gegeben wird, sich in der Schmelze zu verteilen und an der Anode Chlor zu verbrauchen, desto höher werden die Werte für E, desto geringer die für $\frac{dE}{dT}$, bis endlich die richtigen Werte, entsprechend völliger Trennung von Anoden- und Kathodenraum, erreicht werden (siehe S. 50).

Bei den Messungen am Kadmiumchlorid reagiert die Elektromotorische Kraft der Polarisation sehr scharf auf jede Unvollkommenheit in dieser Beziehung. So z. B. genügt schon die Menge Metalldampf + Regulus, die in einer ersten Versuchsreihe (Dauer 50 bis 60 Ampèreminuten) im Kathodenraum niedergeschlagen wird, die Messresultate der darauf folgenden zweiten Versuchsreihe um 0,02 bis 0,05 Volt herabzudrücken. Über den Apparat und die Ausführung dieser Versuche siehe unter „Freie Energie". Man muss also nach jedem Versuch sich vergewissern, ob der Elektrolyt noch von Kadmiumdampf so frei ist, dass er nochmals verwendet werden kann. Das geschieht einfach dadurch, dass am Ende einer Messreihe die gebogenen Rohre herausgehoben und entleert werden und dann die Schmelze im grossen Rohr für sich in eine Schale ausgegossen wird. Die Schmelze muss (etwas über 600°) dünnflüssig und ganz klar hellgelb ausfliessen; ist sie braun, so ist bereits Kadmium, gelöst, darin enthalten.

Zu jedem der zahlreichen Versuche wurden ungefähr 500 bis 600 g Kadmiumchlorid angewendet. Der Schmelzpunkt liegt (unscharf) zwischen 566 und 570°. Bei höheren Temperaturen sublimiert das Salz etwas. Der Siedepunkt wurde zu 964° (übereinstimmende Angabe von vier Messungsreihen) bestimmt. Mit der Elektrolyse wurde in verschiedenen Entfernungen vom Siedepunkt begonnen, nie aber unter 850°, in einzelnen Fällen erst beim Siedepunkt selbst. Die polarisierende Stromstärke konnte 1 Amp. nicht übersteigen. Das Minimum der elektromotorischen Kraft der Polarisation, das hier erhalten werden konnte, wurde in drei Messreihen mit ausreichender Übereinstimmung zu 0,34 Volt (im Mittel) gefunden. Bei einem Versuch wurde, ohne dass eine nennenswerte Verbesserung der Werte dadurch erreicht wurde (ausser der grösseren Konstanz der Ausschläge) Chlor in den Anodenraum eingeleitet. Man erhielt auf etwa 2 bis 3 Hundertste

Volt übereinstimmende Werte, d. h. die Grenze von 4 Prozent für die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen voneinander wurde nicht überschritten. Von den fünf gelungenen Messreihen sind diejenigen eliminiert, wo deutlich eine Depolarisation zu vermuten und an der Farbe der Schmelze zu erkennen war; aus den beiden übrig bleibenden Reihen ist das Mittel genommen. In den tiefen Temperaturen (von 710° an abwärts) stimmen diese beiden Kurven auf einige Millivolt überein.

Im folgenden sind einige Daten angegeben, um die Übereinstimmung der genannten beiden Messreihen zu zeigen.

Tabelle VII.

t_1	E_1	t_2	E_2	t_1	E_1	t_2	E_2
960	0,546	964	0,348	790	1,254	788	1,234
		962	0,544	750	1,266	780	1,244
957	0,780	957	0,758	750	1,284	748	1,277
945	0,927	947	0,904	730	1,296	728	1,290
930	1,025	927	1,002	690	1,307	693	1,304
911	1,078	908	1,047	650	1,331	653	1,329
870	1,151	868	1,130	630	1,343	626	1,344
850	1,225	848	1,159	600	1,361	603	1,359
820	1,234	818	1,201				

Wenn man die erhaltenen zwei Kurven über den Verlauf der elektromotorischen Kraft der Polarisation beim Chlorkadmium betrachtet, so lassen sich drei Gebiete unterscheiden.

Zunächst ergibt sich für das erste Gebiet vom Schmelzpunkt bis 700° eine sehr gute Übereinstimmung der Messresultate und ein einheitlicher Temperaturkoëffizient. Dann kommt die zweite Strecke von 700 bis 780°, bei welch letzterer Temperatur der Siedepunkt des Kadmiums liegt. In dieser Gegend verzweigen sich die Kurven, weisen also keinen einheitlichen Temperaturkoëffizienten auf, der letztere nimmt vielmehr erst ab und dann, je näher die Temperatur an 780° rückt, mehr und mehr zu. Es treten also in der Kurve bis 780° Unregelmässigkeiten auf, was zeigt, dass der Siedevorgang mancherlei Störungen mit sich bringt.

In dem letzten Gebiete, oberhalb 780°, verlaufen die beiden Kurven in ausgeprägter Weise parallel, aber nicht geradlinig, bis 930°, von da an kommen sie einander näher und vereinigen sich bis etwa 960°. Das dritte Gebiet schliesst sich natürlich nicht geradlinig an das zweite an, sondern unter dem Winkel, der der Änderung von $\frac{dE}{dT}$ infolge des Hinzukommens der Verdampfungswärme des Kadmiums entspricht.

Kadmiumbromid. Die Messungen über die Polarisation bei der Elektrolyse des Kadmiumbromids schliessen sich eng an die des

Kadmiumchlorids an; sie sind, wenn einmal die richtigen Versuchsbedingungen getroffen sind, nicht schwer auszuführen, da hier leicht konstante Werte selbst bei 800° zu erhalten sind. Nur besteht bei den Bromiden allgemein und beim Kadmiumbromid ganz besonders die grosse Gefahr, dass depolarisierte Werte erhalten werden, was daher rührt, dass das Brom weniger leicht als das Chlor als Gas aus der Schmelze sich verflüchtigt. Zu den Versuchen wurde das wasserfreie Kadmiumbromid in verschiedenen Mengen angewendet, in den beiden hier angeführten Messreihen stand das eine Mal die Schmelze 11 cm hoch im grossen Rohr, das andere Mal nur 1 cm über der Öffnung der gebogenen Rohre, also etwa 6 cm hoch (siehe über den Apparat, in welchem die Versuche ausgeführt werden, den Abschnitt „Freie Energie"). Der Widerstand des gesamten Systems betrug im ersten Fall bei 840° etwa 35 Ω. In beiden Messungsreihen wurde fortwährend elektrolysiert. — Bei hohen Temperaturen sublimiert das Kadmiumbromid sehr stark.

Es wurden drei Versuchsreihen ausgeführt, von denen eine, infolge Zerbrechens der Rohre, typisch depolarisiert war. Das zu dieser Reihe verwendete und nun mit Brom- und Kadmiumdampf versetzte Material wurde natürlich zu keinen weiteren Versuchen mehr verwendet. — Die Übereinstimmung der beiden Messreihen ist nicht gut; obschon die zweite Reihe wohl die bessere ist, da sie im Durchschnitt um 10 bis 15 Millivolt höher liegt und im gerade verlaufenden Teil der Kurve für die elektromotorische Kraft der Polarisation den kleineren Temperaturkoëffizienten besitzt als die erste. Oberhalb 760° liefert überhaupt nur die zweite Reihe brauchbare Werte.

Tabelle IX.

t_1	E_1	t_2	E_2	t_1	E_1	t_2	E_2
862	0,726	863	0,732			781	1,027
		851	0,866	750	1,036	761	1,046
841	0,931	841	0,918	699	1,083	701	1,094
		831	0,949	679	1,093	681	1,103
821	0,947	821	0,967	639	1,114	641	1,121
		801	0,999	619	1,123	621	1,130

10. Kapillarelektrische Erscheinungen.

Kapillarelektrische Erscheinungen an geschmolzenen Salzen sind von H. Luggin (Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 16, S. 677 [1895]) untersucht worden. Unterwirft man Quecksilber in wässeriger Lösung einer kathodischen Polarisation, so nimmt die Kapillarkonstante bis zu einem gewissen Polarisationswert zu, es tritt aber wieder eine

Abnahme ein, wenn man diesen Wert überschreitet (Lippmannsche Kurve). Luggin zeigt in seiner Arbeit, dass dieser Abfall der Lippmannschen Kurve durch den Wasserstoffgehalt des Elektrolyten bedingt ist und dass dieser Abfall ausbleibt, wenn man wasserfreie geschmolzene Salze verwendet. Die gewonnenen Resultate widersprechen nach Luggin der Helmholtzschen Theorie der Doppelschichten und scheinen ihm auch mit den übrigen Hypothesen, welche bis dahin über diesen Gegenstand gemacht wurden, nicht verträglich zu sein.

Die Kapillarspannung des Quecksilbers soll nach der Theorie von Helmholtz das Resultat der von jeder äusseren Polarisierung unabhängigen Kapillarkräfte und der denselben entgegenwirkenden elektrostatischen Spannungen in der Doppelschicht sein. Denkt man sich ein Stück von 1 qcm Inhalt aus der gemeinsamen Berührungsfläche des Quecksilbers mit dem Elektrolyten herausgeschnitten und auf der einen Seite dieses Flächenstückes die Ladung $+ e$ auf der anderen die Ladung $- e$ angehäuft, so besteht nach der Theorie von Helmholtz die Beziehung:

$$\frac{dK}{dP} = - e$$

K = Kapillarspannung, P = Potentialdifferenz, e = Ladung der Doppelschicht. Wenn e = Null ist, also Flüssigkeit und Metall gleiches Potential besitzen, hat die Kapillarspannung ein Maximum.

Nach einer von Lippmann („Ann. de chim. et de phys." [5], Bd. 12 [1877]) aufgestellten Gesetzmässigkeit hatte man Grund, zu vermuten, dass die Ladung der Doppelschicht eine für alle Flüssigkeiten gleiche Funktion des Potentials sei. Der Zusammenhang zwischen Kapillarspannung und Potential sollte durch eine Parabel gegeben sein. Daraus liess sich der Schluss ziehen, dass die Ladung der Potentialdifferenz proportional sei („Compt. rend.", Bd. 95, S. 686 [1882]). Die Kapazität der Doppelschicht schien also konstant und für alle Elektrolyte dieselbe zu sein.

Die genauen Messungen von Ostwald („Zeitschr. f. phys. Chem.", Bd. 1, S. 589 [1887]) und Paschen („Wiedem. Ann. d. Phys.", Bd. 43, S. 476 [1891]) dürften zuerst den Nachweis erbracht haben, dass die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen Kapillarspannung und Potential darstellen, für verschiedene Lösungen verschieden ausfallen: Die Kapazität der Doppelschicht schien im aufsteigenden (anodischen) Aste der Kurve vom Anion des Elektrolyten, die im absteigenden (kathodischen) Aste der Kurve schien vom Kation beeinflusst zu sein.

Aber auch die Maxima der Kapillarkonstante treten nicht, wie dies die Theorie von Helmholtz fordert, für Flüssigkeiten, zwischen

denen nur geringe Potentialunterschiede bestehen, immer beim selben Potentiale auf, d. h. es müssen in manchen Fällen Potentialdifferenzen zwischen Elektrolyt und Quecksilber bestehen, obwohl das letztere im Maximum der Kapillarkonstante ist. Dies folgt aus den Versuchen von Gouy („Compt. rend.", Bd. 114, S. 211 [1892]).

Die Theorie von Helmholtz gestattet nach Luggin den Verlauf der Lippmannschen Kurve auch für geschmolzene Salze wenigstens in der Hauptsache nach von vorneherein anzugeben. Wenn man ein geschmolzenes Metall unter einem geschmolzenen Salz alle möglichen Polarisationszustände durchlaufen lässt, derart, dass es zuerst positiver ist als der Elektrolyt, schliesslich aber bedeutend negativer, so soll die Kapillarspannung des Metalles infolge der wechselnden elektrostatischen Spannung in der Doppelschicht zuerst zunehmen, bis Elektrolyt und Metall gleiches Potential haben, dann aber soll sie wieder abnehmen. Da nun nach Luggin das Potential des geschmolzenen Salzes und das seiner wässerigen Lösung nicht sehr verschieden sein können, so müsste also hiernach das Maximum der Kapillarspannung auch im geschmolzenen Salz wenigstens ungefähr bei dem Potential des verwendeten Metalles liegen.

Hingegen gibt der Versuch ein ganz anderes Resultat. Luggin beschreibt zunächst einen Versuch, bei dem der kathodische Ast der Lippmannschen Kurve ganz ausblieb. Als Elektrolyt des Kapillarelektrometers wurde ein Gemisch molekularer Mengen von Lithiumbromid und Kaliumbromid verwendet. Als elektrometrische Substanz diente geschmolzenes Blei. Das Elektrometer bestand aus einem einfachen U-Rohr mit ungleichen Schenkeln, der eine 6,5 cm lang und im Lichten 7,2 mm weit, der andere nicht ganz 2 cm lang mit 1,8 mm innerem Durchmesser. Dieses U-Rohr wurde in eine etwas längere Eprouvette eingesetzt, die von einem nach unten geschlossenen Mantel aus Eisenblech mit zwei schlitzförmigen Fenstern umgeben war. Wenn man auch die Temperatur der dunklen Rotglut nicht überschreiten will, so sind doch U-Rohr sowohl wie Elektrometerbecher für solche Versuche aus schwer schmelzbarem Glase herzustellen. Der Apparat wurde nach dem Einfüllen des Salzpulvers in die Flamme eines Bunsenbrenners gestellt und das Salz zum Schmelzen gebracht; hernach wurde so lange Blei in kleinen Stückchen in den weiten Schenkel geworfen, bis das Metall aus dem engen Schenkel ausfloss, so dass sich eine frische Kuppe bildete, die ziemlich dicht unter die Mündung dieses Schenkels zu stehen kam. Beim Einfüllen des Bleis wurde das U-Rohr im Becher des Elektrometers etwas gehoben, so dass die Oberfläche der Salzschicht im weiten Schenkel des Rohres

beim Versuche ungefähr ebenso hoch zu stehen kam, als sie im äusseren Gefässe stand. Nun wurde ein Graphitstift als Stromzuleitung in das Blei des weiten Schenkels eingeführt, ein Platindraht, der in die Salzmasse des Bechers tauchte, bildete die andere Zuleitung. Diese beiden Zuleitungen konnten mit beliebigen Punkten eines Gefällsdrahtes verbunden werden, derselbe schloss den Strom von zwei Akkumulatoren, so dass man der Kuppe jede beliebige Polarisation zu erteilen vermochte. Der Graphitstift war mit dem einen zur Erde abgeleiteten Quadratenpaar eines Thomsonschen Quadrantenelektrometers verbunden; vom anderen Quadrantenpaare führte eine isolierte Zuleitung zu einem oberflächlich mit Blei legierten Silberdrahte, der in das Salz des Elektrometerbechers tauchte. Die Elektrometerangaben bezogen sich also auf eine Elektrode, die das Potential des Bleies besass. (Das eines Eisendrahtes erwies sich im Salzflusse um 0,13 Volt negativer als das dieser Vergleichselektroden.) Aus der Stärke der mit einem Galvanometer gemessenen Ströme schloss Luggin, dass bei den stärksten polarisierenden Kräften bereits eine Lithiumabscheidung erfolgte, denn die Stromintensitäten waren dann wohl 10 000 mal grösser, als sie gewesen wären, wenn man im Elektrometer statt des Bleis Quecksilber und statt der Salze verdünnte Schwefelsäure gehabt hätte, und wenn man die Kuppe unter solchen Umständen auf das Maximum der Kapillarspannung polarisiert hätte. Die Elektrometerangaben sind bei bedeutenderen polarisierenden Strömen nicht mehr zulässig. Wurden die polarisierenden Ströme unterbrochen, so ging die Polarisation der Bleikuppe rasch zurück. Bei umgekehrter Stromrichtung vermochten selbst die stärksten Ströme dem Blei eine nach Stromunterbrechung dauernde Polarisation kaum zu erteilen. Die Bleikuppe, welche anfangs blank war, bedeckte sich allmählich mit einem schwarzen pulverförmigen Körper. (Vermutlich Metallnebel von Blei oder Lithiumchlorür. R. L.) Ein Einfluss auf die Kapillarspannung ist hierbei nicht zu bemerken. Die Versuche ergaben folgendes: Wenn man vom ursprünglichen Potential des Bleis ausgehend die Kuppe allmählich immer stärker polarisiert, so steigt die Kapillarspannung anfangs rascher, dann immer langsamer. Bei neuen Füllungen konnte manchmal noch ein schwaches Maximum der Spannung beobachtet werden, aber schliesslich gibt es überhaupt keinen kathodischen Abfall der Kurve mehr. Die Kapillarspannung nimmt vom Potential des Bleis angefangen fortwährend, aber immer langsamer zu und wird schliesslich konstant. Das Maximum, welches am Anfang der Versuche wahrgenommen wurde, ist, wie Luggin wohl mit Recht annimmt, eine Wirkung der

letzten Spuren von Wasser im Schmelzflusse des hygroskopischen Salzgemisches, welches eine Blasenbildung an der Kathode verursacht.

Luggin erwähnt noch einen analogen Versuch mit einem Salzflusse, der äquivalente Mengen der Salze *Na Cl* und *Li Cl* enthielt; der Schmelzpunkt dieses Gemisches liegt bereits so hoch, dass ein kleiner offener Porzellantiegel als Elektrometerbecher verwendet werden musste. Der weite Schenkel des U-Rohres, welches wieder aus schwer schmelzbarem Glase verfertigt war, musste die Form eines Napfes annehmen, der enge Schenkel bestand aus einer unter etwa 45° aufsteigenden Kapillare, die vom Boden des Napfes ausging. Da das Mikroskop natürlich nicht über die Flamme gebracht werden durfte, wurde ein Kundtscher Platinspiegel oberhalb des Tiegels angebracht, der das Bild der Kuppe horizontal ins Mikroskop warf. Die Verhältnisse waren von den an wasserfreien Bromiden beobachteten nicht wesentlich verschieden.

Um die Lippmannsche Kurve für alle Potentiale kennen zu lernen, welche positiver sind als das Zinkpotential, wurden Versuche mit Zinkchlorid und Quecksilber angestellt. Da Zinkchlorid eine äusserst hygroskopische Substanz ist, welche durch Wasserdampf zersetzt wird, kann man nicht wie bei den Alkalibromiden in offenen Gefässen arbeiten. Die Eprouvette, welche den Elektrometerbecher bildete, musste erheblich länger sein als bei jenen Versuchen, auch musste sie im oberen Teile einen Asbestschirm bekommen, damit der Verschlusskork, welcher die Feuchtigkeit abhalten sollte, nicht von der Hitze angegriffen werde. Das U-Rohr behielt seine frühere Form, nur wurde dem weiteren Schenkel ein grösserer Durchmesser und grössere Länge gegeben.

Durch den Verschlusskork gingen zwei Zuleitungen von Platindraht, die bis an das blanke Ende von Glaskapillaren umgeben waren. Der eine der beiden Drähte führte in das Quecksilber im weiten Schenkel des U-Rohres, der andere reichte bis an den Boden der Eprouvette, der mit Zinkamalgam bedeckt war. Nach aussen führten die Drähte zu den Quadrantpaaren des Thomsonschen Elektrometers. Die Amalgamelektrode kann als unpolarisierbar angesehen werden, daher beziehen sich die Angaben im vorliegenden Fall auf das Potential des Zinks. Das Zinkchlorid wurde vor dem Versuche längere Zeit auf Rotglut erhitzt, um alles Wasser zu entfernen (was allerdings nicht stattfindet. R. L.). Während des Versuches stand der Apparat in einem Becherglase, in welchem das leicht schmelzbare Gemisch äquivalenter Mengen Kalium- und Natriumnitrat als Heizflüssigkeit enthalten war. Unter dem geschmolzenen

Zinkchlorid bildete das Quecksilber eine blanke und genügend bewegliche Kuppe. Indem mit steigender Polarisation das Potential der Quecksilberkuppe mehr und mehr demjenigen des Zinkamalgams gleich wird, steigt die Kapillarspannung fortwährend und wird dann konstant. Die Punkte des Diagrammes (Fig. 19), welches den Zusammenhang von Polarisation und Kapillarspannung für die Kombination von $ZnCl_2$ und Hg beiläufig kennen lehrt, wurden durch Vereinigung einer aufsteigenden und einer absteigenden Beobachtungsreihe gewonnen.

Schliesslich wurden noch Versuche mit dem leicht schmelzbaren Gemische äquivalenter Mengen von KNO_3 und $NaNO_3$ angestellt, bei denen das U-Rohr wieder mit Quecksilber gefüllt war. Das Verfahren war ähnlich wie beim vorhergehenden Versuche, nur konnten die Vorsichtsmassregeln wegen des Zutrittes der atmo-

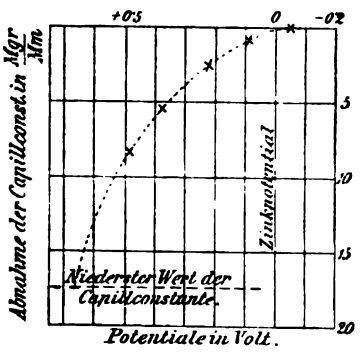


Fig. 19.

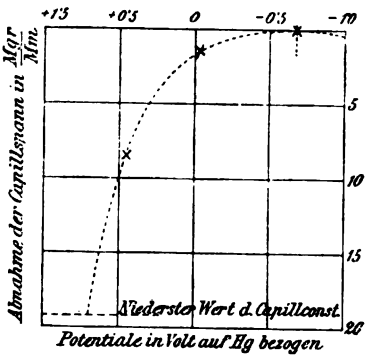


Fig. 20.

sphärischen Feuchtigkeit unterbleiben. Diesmal wurden die Potentiale auf reines Quecksilber, das sich am Boden der Eprouvette befand, bezogen; ein Platindraht, der in das Salzgemisch tauchte, bildete die Zuleitung des polarisierenden Stromes, der durch die Kuppe abfloss. Man kann mit diesem Salzgemische so bequem arbeiten, dass genauere Messungen nach Ansicht von Luggin auf keine bedeutenden Schwierigkeiten stossen dürften.

Wie man aus der Kurve (Fig. 20) sieht, hat man es mit einem wirklichen Maximum der Kapillarkonstante zu tun, welches 0,69 Volt unter dem natürlichen Potential des Quecksilbers liegt. Der Abfall der Kurve hinter dem Maximum scheint jedoch nach Luggin durch die Bildung von Nitrit verursacht zu sein. Das gebildete Salz bildet eine trübe bräunliche Schicht von jedenfalls höherem Schmelzpunkte, die Kuppe wird infolgedessen steif.

B.

Ketten.

1. Geschichtliches und ältere Angaben.

Es scheint, dass Ritter[1]) der erste gewesen ist, der Ketten mit nicht wässerigen Elektrolyten konstruierte. Buff (siehe unten) erwähnt, dass Ritter im Jahre 1802 erhitzte Glasplatten zwischen Zink und Kupfer in der elektrischen Säule angewendet habe. Schweigger scheint dann zum erstenmal eine Kette aus geschmolzenen Substanzen zusammengestellt zu haben („Schweigg. Journ.", Bd. 3, 268 [1811]), siehe Wiedemann „Elektrizität", Bd. 1, S. 726[1]). Hiernach erzeugt geschmolzener Spiessglanz zwischen Metallen eine elektromotorische Kraft, ebenso geschmolzener Zinnober. Ferner beobachtete Schrader („Schweigg. Journ.", Bd. 33, S. 22 [1821], siehe Wiedemann „Elektrizität", Bd. 1, S. 726[1]), dass Eisen und Kupfer, in geschmolzene Schwefelleber getaucht, einen Strom zu erzeugen im stande sind.

Faraday zitiert bei der Beschreibung der von ihm untersuchten Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten Davy als denjenigen, der zuerst derartige Ketten konstruiert habe. Davy gibt an („Philosophic. Transact." 1826, S. 406), dass geschmolzene Bleiglätte und geschmolzenes chlorsaures Kali zwischen Zink und Platin kräftige Ketten bilden.

In ganz allgemeinster Weise wurde die Existenz von Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten zuerst von Faraday („Experimentaluntersuchungen über Elektrizität", Serie V, Nr. 476, siehe Ostwalds „Klassiker", Nr. 86, S. 65) ausgesprochen. Er legt sich hier die Frage vor, ob die elektrochemische Zersetzung an die Anwesenheit von Wasser gebunden ist, und kommt zu dem Schluss, dass dies nicht der Fall ist, indem er sagt: „Wasser ist also in dieser Beziehung nur eine unter einer sehr zahlreichen Klasse von Substanzen,

1) Die Originalstellen waren mir nicht zugänglich. R. L.

und keineswegs die alleinige und wesentliche; es ist in Bezug auf Fähigkeit, die Leitung zu erleichtern und Zersetzung zu erleiden, eine der schlechtesten in dieser Klasse. Die Gründe, weshalb man ihm so lange ausschliesslich einen Charakter beilegte, welchen es so wenig verdient, sind einleuchtend und liegen in der allgemeinen Notwendigkeit eines flüssigen Zustandes. Es ist nämlich von allen Körpern dieser Klasse der einzige, welcher bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Es kommt als das gewöhnliche natürliche Lösungsmittel reichlich vor und wird als solches beständig bei physikalischen Untersuchungen angewendet, weil es auf die Körper, diese seien gelöst oder ausgeschieden, weniger störend, zersetzend und verwickelt wirkt als irgend eine andere Substanz.“ Faraday fährt dann in seinen Ausführungen über diesen Gegenstand folgendermassen fort: „Die Ähnlichkeit der Zersetzungs- oder Experimentierzelle mit den übrigen Zellen der Voltaschen Batterie macht es fast gewiss, dass jede der Substanzen, welche in meinem letzten Aufsatz als in flüssigem Zustande zersetzbar, beschrieben sind, ebenso wirksam, wenn nicht gar wirksamer als das Wasser sein werden, wenn man sie zwischen die Metallplatten einer Säule bringt. Ich habe mannigfaltige Voltasche Batterieen errichtet und den obigen Schluss bestätigt gefunden. Wenn eine der folgenden Substanzen in geschmolzenem Zustande zwischen Kupfer und Platin eingeschaltet wird, tritt eine mehr oder weniger kräftige Voltasche Aktion auf: Salpeter, chlorsaures Kali, kohlensaures Kali, schwefelsaures Natron, Bleichlorid, Natriumchlorid, Wismutchlorid, Calciumchlorid, Bleijodid, Wismutoxyd, Bleioxyd. Der elektrische Strom besass dieselbe Richtung, als wenn Säuren auf das Metall gewirkt hätten. Eine noch kräftigere Voltasche Kombination der Art wurde erhalten, wenn man eine der eben genannten Substanzen oder phosphorsaures Natron auf Platin und Eisen wirken liess. Auch mit Einschaltung von salpetersaurem Silberoxyd oder Chlorsilber in geschmolzenem Zustande wurde eine Voltasche Aktion erhalten, doch hatte dann der elektrische Strom die umgekehrte Richtung.“

Buff („Ann. d. Chemie“, Bd. 90, S. 254 [1854]) konstruierte Ketten, in welchen Glas als Elektrolyt diente. Die erste seiner derartigen Ketten setzte er nach dem Schema zusammen: Zinkamalgam | Glas | reines Quecksilber. Eine noch wirksamere Kette erhielt er nach dem Schema: Zinkamalgam | Glas | Braunstein. Statt des Braunsteins konnte auch Kohlenpulver angewendet werden. Wenn anstatt des Braunsteins oder Kohlenpulvers ein Platindraht oder ein Silberdraht mit dem heissen Glase in Berührung kam, so entstand

ebenfalls ein Strom. Die elektromotorische Kraft der Braunstein-Glas-Quecksilberkette wurde von Buff zu 0,403 Bunsen bestimmt. Buff baute auch eine Säule auf aus vergoldeten Messingscheiben, Glas und Zinkscheiben. Die Endflächen wurden zwischen Backen von Holz zusammengeschraubt, so dass alle 10 Paare gleichmässig dem heissen Luftstrom einer Argantlampe ausgesetzt werden konnten.

Ganz ähnliche Versuche rühren von A. C. Becquerel (dem Älteren) her. Becquerel („Compt. rend.", Bd. 38, S. 905 [1854]) senkte in einen Pistolenlauf ein Glasrohr ein und steckte in dieses einen Kupferstab, Platinstab oder Kohlenstab, worauf das Ganze erhitzt wurde. Verbindet man nun den Pistolenlauf einerseits, den in das Glasrohr eingesenkten Stab anderseits mit den Enden eines Galvanometers, so zeigt das System einen galvanischen Strom an. Der entstandene Strom ging in den erwähnten Fällen durch das erhitzte Glas zum Eisen. Dieselbe Wirkung erhielt Becquerel, als er einen Eisen- und Kupferdraht in geschmolzenes Glas eintauchte, das sich in einem Tiegel befand. Es muss ferner hervorgehoben werden, dass die Ketten mit geschmolzenen oder erhitzten Substanzen, mit denen sich Becquerel beschäftigte, für diesen die Veranlassung wurden, das erste Element zu konstruieren, in welchem die Energie der Kohle zur Erzeugung von Elektrizität ausgenutzt werden sollte (siehe hierüber in den folgenden Abschnitten: „Das Brennstoffelement"). Becquerel wurde darauf durch folgenden Versuch geführt. Er verband ein Eisenstück sowie ein Kohlenstück mit den Drahtenden eines Galvanometers und konstatierte das Auftreten eines Stromes, sobald Eisen und Kohle zur Rotglut erhitzt worden waren und miteinander in Berührung gebracht wurden. Nach Meinung von Becquerel war der entstehende Strom nicht nur ein Thermostrom, sondern gleichzeitig ein chemischer Strom. Becquerel schmolz hierauf in einem Platintiegel Kaliumnitrat ein und verband den Tiegel mit dem einen Ende eines Galvanometers. Ein Kohlenstab wurde mit dem anderen Ende des Galvanometers in Verbindung gebracht. Wurde nun der Kohlenstab an seinem einen Ende glühend gemacht und mit der glühenden Spitze in den geschmolzenen Salpeter eingetaucht, so gab dies vielfach Veranlassung von Strömen, die Becquerel der Verbrennung der Kohle zuschrieb. Wenn auch diese Anschauungen nicht richtig sind, so sind die Experimente doch von bleibendem historischen Interesse.

Mit Ketten, in denen Glas die Rolle des Elektrolyten spielt, beschäftigte sich auch Beetz („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 92, S. 465 [1854]). Er bemerkt mit Recht, dass diese Ketten sich im Prinzip

durch nichts von gewöhnlichen Ketten unterscheiden. Beetz kommt zu diesem Schluss auf Grund seiner Versuche über das Leitvermögen (siehe Teil II, S. 230) und die Elektrolyse von erhitztem Glas (siehe Teil I, S. 190), durch die er nachweist, dass es ein gewöhnlicher elektrolytischer Leiter sei.

Bei Temperaturen, bei denen das Leitvermögen des Glases beginnt (siehe Teil II, S. 232), konstruierte auch Sir W. Thomsen („Proceed. of the roy. Soc.", Bd. 23, S. 463 [1875]) Ketten, in denen das Glas den Elektrolyten vertritt. Der Apparat war folgendermassen eingerichtet (siehe Fig. 21). *MN* ist ein Metallkasten, der in ein Ölbad

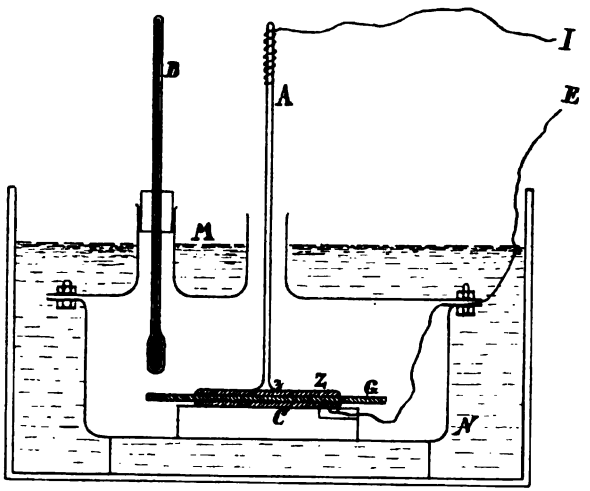


Fig. 21.

eintaucht. Eine Kupferplatte *C* von 5 cm Durchmesser liegt in dem Kasten auf einem Holzblock, sie ist metallisch verbunden mit der einen Seite *E* des Elektrometers. Eine Flintglasplatte *G* kommt auf *C* zu liegen. Auf dem Glase *G* liegt hierauf eine Zinkplatte *Z*, welche mit der anderen Seite *I* des Elektrometers durch einen in die Zinkplatte geschraubten Stil *A* verbunden ist. Das so erhaltene Zink-Kupferelement gab beim Erhitzen nahezu die gleichen elektromotorischen Kräfte, wie man sie von Zink und Kupfer in wässeriger Lösung erhält.

Eine interessante und wichtige Arbeit ist dann diejenige von F. Braun: „Über galvanische Elemente, welche angeblich nur aus Grundstoffen bestehen, und den elektromotorischen Nutzeffekt chemischer Prozesse" („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 17, S. 593 [1882]). F. Braun führte zunächst im Anschluss an Beobachtungen von

F. Exner einige Untersuchungen an Ketten mit trockenem Brom, Jod und Chlor aus. In ein Glasrohr wurde einerseits eine Metallstange (Zink, Silber, Blei, Quecksilber) durch Zuschmelzen des einen Rohrschenkels luftdicht eingeschlossen, anderseits das Halogen eingebracht, so dass es mit dem Metall in unmittelbarer Berührung stand. In das Halogen tauchte ein durch das andere Ende des Glasrohres hindurchgeschmolzener Platindraht ein. Die elektromotorischen Kräfte wurden an einem Thomsonschen Quadrantelektrometer gemessen. Einmal wurden die beiden Pole der Kette mit je einem Quadrantenpaare verbunden und die konstante Ablenkung mit der eines Daniell verglichen, das andere Mal bestimmte man die Ablenkung, welche Daniell $\pm$ Kette ergaben. (Abgekürzt im folgenden: $D \pm K$.) Die Kontrolle durch die zweite Methode erfolgte, weil die Ketten teilweise so schlecht leiteten, dass es bisweilen mehr als 20 Sekunden dauerte, bis das Elektrometer seine volle Ladung angenommen hatte. Die Messungen nach beiden Methoden stimmten in den meisten Fällen überein; nur wo sich sehr schlechte Leitung eingestellt hatte, zeigten sich erhebliche Differenzen. Die elektromotorischen Kräfte sind im folgenden auf Daniell $=$ 100 bezogen.

Blei | Brom | Platin. Die elektromotorische Kraft der Kette stieg von dem anfänglichen Werte 87 im Laufe von ungefähr zwei Tagen bis auf etwa 120 und blieb dann konstant. Sie wurde auf diesem Werte 70 Tage lang beobachtet. Aus dem Blei in Berührung mit dem Brom bildete sich natürlich Bleibromid, so dass die so entstehende Kette sehr wohl konstant sein konnte. Braun wandte der Frage Aufmerksamkeit zu, ob sich, sobald die Bleibromidschicht eine gewisse Dicke erreicht hätte, unter dem Einfluss des überschüssigen Broms etwa Bleibromür bildet? Eine derartige, dem Blei aufliegende Schicht müsste die elektromotorische Kraft der Kette verändern, und hieraus könnte das Ansteigen der Kette ja ebenfalls erklärt werden. Um dies zu entscheiden, füllte Braun die Biegung des Rohres, wo sich sonst das Brom befand, von vornherein mit Bleibromid aus, d. h. er konstruierte jetzt die regelrechte Kette Blei | Bromid | Brom.

Blei | Bleibromid | Brom | Platin. In dem erstarrten Salze entstehen immer kleine kapillare Risse, bringt man nun auf die eine Seite des Bleibromids Brom, so dringt dasselbe in die feinen Spalten und ruft einen (die Beobachtungen etwas störenden) Diaphragmenstrom hervor, den man nachweist, indem man auf beide Seiten des Bleibromids je einen Platindraht als Elektrode aufsetzt. Seine elektromotorische Kraft betrug in diesem Falle anfangs 13,0, und sank im Laufe mehrerer Stunden auf 9,4 herab.

Die elektromotorische Kraft setzt bei dieser Kette sofort mit dem Werte 116 an; die Schwankungen in dem direkt beobachteten Werte der Kette + Diaphragmenstrom rühren, wie die Messungen zeigen, von der allmählichen Abnahme des Diaphragmenstromes her. Diese Versuche beweisen nach Braun: 1. (was uns heute als selbstverständlich erscheint) dass die elektromotorische Kraft der reinen Bromkette lediglich von der Anwesenheit des durch chemische Einwirkung entstandenen Bleibromids herrührt; 2. dass keine Bildung von Bleibromür nachweisbar ist.

Braun untersuchte auch die Kette *Pb* | $PbBr_2$ + aq | *PbBr* geschmolzen | *Br* | *Pt*, und fand den, aber nicht sehr sicheren Wert 117,6. Nach Braun berechnet sich aus der Wärmetönung für die Kette *Pb* | *Br* | *C* die elektromotorische Kraft zu 128,9. Bleibromid löst sich nach Braun nicht in Brom.

Zink | Brom | Platin. Die elektromotorische Kraft der Kette sinkt von dem Anfangswerte von 117,6 im Laufe der Zeit auf etwa 24 herab, der theoretische Wert der Kette ist nach Braun 152. Braun erklärt das Abfallen der Kette dadurch, dass das verwendete Zinkbromid ursprünglich etwas wasserhaltig war, während es durch Anwesenheit von Phosphorpentoxyd als Trockenmittel im Rohr allmählich entwässert wurde. Ganz trockenes Zinkbromid hält Braun für einen Nichtelektrolyten.

Zink | Jod | Platin. Jod wurde in einem **U**-Rohre einige Zeit lebhaft gekocht, dann eine vorher über den Siedepunkt des Jods erwärmte Zinkstange in das Jod getaucht, in das Jod des anderen Schenkels ein Platindraht eingeführt und nun, während das Ganze sich noch abkühlte, die elektromotorische Kraft der Kette gemessen. Dieselbe ist nahezu = 0, trotzdem das Zink lebhaft von dem Jod angegriffen wird. Überlässt man die mit der Luft kommunizierende Kette sich selbst, so geht allmählich die elektromotorische Kraft in die Höhe, und zwar weil das sehr hygroskopische Zinkjodid Wasser anzieht.

Silber | Brom | Platin. Die elektromotorische Kraft der Kette wächst genau wie diejenige der Kette *Pb* | *Br* | *Pt*, allmählich zu einem konstanten Werte an. Dieser Wert wird sofort erreicht, sobald man die Kette richtig konstruiert, d. h. Bromsilber zusetzt.

Silber | Bromsilber | Platin. Der Wert der Kette *Ag* | *BrAg* | *Br* | *Pt* beträgt 85,6 *D*. Braun untersuchte auch die Kette Silber | Bromwasser | Platin; sie ergibt im Mittel = 84,8.

Silber | Jod | Platin und **Silber | Jodsilber | Jod | Platin.** Die Ketten ergaben sehr konstant den Wert 60,7. Braun bemerkt, dass dies etwas mehr ist als sich aus der Wärmetönung berechnet (55).

Es fanden sich ferner:

Ag | sehr wenig Jod in Alkohol | *Pt* . . . . 56,6, 57,3.
Ag | Jod in Wasser | *Pt* . . . . . 56,5, 56,4.
Ag | wenig Jod in Schwefelkohlenstoff | *Pt* . . 56,5, 58,0.

Quecksilber mit Brom und Jod. Die Kette *Hg* | *J* | *Pt* gibt konstant 48,2 (Mittel). Am Quecksilber wird Jodür gebildet. Die Kette *Hg* | *Br* | *Pt* gibt 55 bis 63 *D*.

Silber | Chlor | Kohlenstoff. Braun versuchte auch diese Kette mit flüssigem Chlor zu konstruieren. Dieselbe verhielt sich so unregelmässig, dass sie nicht gemessen werden konnte. Hingegeben ergab:

Ag | Chlorwasser | Graphit 97,1,
Ag | *Ag Cl* | Chlorwasser | Graphit . . . . 96,4.

Die Kette **Aluminium | Brom | Platin** explodiert sehr heftig, sobald das Brom wirklich wasserfrei ist, während man Aluminium in wasserhaltiges Brom ganz gut einführen kann.

Kohle | Brom | Platin. Braun untersuchte auch diese Kette: sie zeigte nur eine elektromotorische Kraft von 0,002 bis 0,001 *D*.

Die Untersuchungen von Braun zeigen uns deutlich, dass konstante elektromotorische Kräfte auch mit trockenen Substanzen entstehen, sobald nur die betreffenden Ketten richtig aufgebaut werden.

Barus („Sillim. Amerik. J." [3], Bd. 37, S. 339 [1889]; „Beibl. d. Phys.", Bd. 14, S. 127) fand in einer aus Natriumamalgam, Glas und Quecksilber bestehenden Kette bei 360° C. eine elektromotorische Kraft von 1,4 Volt.

Eine ausführliche Arbeit „Über die Potentialdifferenzen von Ketten mit trockenen und festen Elektrolyten" wurde auf Veranlassung E. Wiedemanns von W. Negbauer („Wiedem. Ann. d. Physik", Bd. 47, S. 27 [1892]) ausgeführt. Negbauer kombinierte feste, trockene Salzstücke mit Metallen zu galvanischen Ketten und mass die elektromotorischen Kräfte derselben. Er legte sich hauptsächlich folgende Fragen vor: 1. Welchen Einfluss übt die Temperatur auf die elektromotorischen Kräfte der Kette aus? 2. Wird die elektromotorische Kraft durch die molekulare Struktur des Elektrolyten beeinflusst? 3. Wie verhalten sich die Potentialdifferenzen zu den nach Thomson berechneten? 4. Sind die wahren elektromotorischen Kräfte inkonstanter Ketten denjenigen der konstanten Ketten gleich, welche aus ersteren durch Ausbildung der Übergangsglieder entstehen? Die zur Untersuchung verwendeten Salze kamen in Pulverform zur Anwendung. Sie wurden in einem Stahlzylinder zu etwa 3 mm hohen Stücken gepresst. Die als Elektroden verwendeten Metalle waren drahtförmig. Die Salzstückchen wurden mit

den spiralförmig aufgewundenen Drähten zwischen zwei Hartgummischeiben in einer kleinen Schraubenpresse (siehe Fig. 22) gepresst. Die Elektroden drückten sich beim Anziehen der Schrauben fest in das Salz ein und gaben einen Kontakt, der sich gut bewährte. Während der Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde die Presse in ein Luftbad eingehängt. Die elektromotorischen Kräfte wurden mit dem Hankelschen Elektrometer gemessen, das eine kleine Kapazität besitzt. Das Goldblatt war durch ein Aluminiumblatt ersetzt. Die Proportionalität des Ausschlages des Aluminiumblattes mit der elektromotorischen Kraft muss im allgemeinen einer Kontrolle unterzogen werden, da sie nur für kleine Plattenabstände gilt. Um dieselbe zu vermeiden, wurde ein verhältnismässig grosser Plattenabstand gewählt. Um nun einen genügend grossen Ausschlag zu erhalten, mussten die Platten auf ein sehr hohes Potential gebracht werden. Dies geschah mit einer Säule von 100 Clark-Elementen und einer Batterie von 144 *Cu*-Wasser-*Zn*-Elementen.

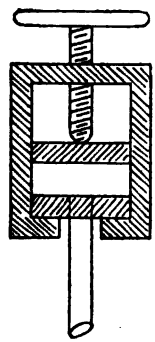


Fig. 22.

Einfluss der Temperatur. Die diesbezüglichen Messungen scheiterten an den kleinen, an den Elektroden angesammelten Elektrizitätsmengen, die besonders im Luftbad bedeutenden Schwankungen ausgesetzt waren.

Einfluss der Struktur. Zur Prüfung der Frage, ob die Struktur des Elektrolyten die elektromotorische Kraft der Kette beeinflusst, wurden folgende Versuche angestellt:

1. Kristallinische und amorphe Modifikationen. Die Bleiverbindungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in kristallinischer und amorpher Form vorkommen, wurden direkt mit denselben Metallen und Ketten gemessen.

Die Resultate sind nachstehend verzeichnet:

$Pt \mid PbBr_2$	kristall	$\mid Ag$:	elektromotorische Kraft	$= 0{,}402$
$Pt \mid PbBr_2$	amorph	$\mid Ag$:	„ „	$= 0{,}400$
$Pt \mid PbJ_2$	kristall	$\mid Ag$:	„ „	$= 0{,}392$
$Pt \mid PbJ_2$	amorph	$\mid Ag$:	„ „	$= 0{,}409$
$Pt \mid PbCl_2$	kristall	$\mid Ag$:	„ „	$= 0{,}381$
$Pt \mid PbCl_2$	amorph	$\mid Ag$:	„ „	$= 0{,}401$

Es ist durch diese Versuche ein Einfluss nicht sicher zu konstatieren. Zu bemerken ist, dass die amorphen Modifikationen weit konstantere Resultate ergeben.

2. Umwandlung des HgJ_2 bei 150°:

$Pt \mid HgJ_2 \mid Ag$ . . . Elektromotorische Kraft = 0,411.

Temperatur . . .	52°	78°	100°	130°	140°	170°	200°
Elektromot. Kraft	0,415	0,410	0,398	0,400	0,400	0,391	0,418

3. Jodsilber geht bei 145° aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand über.

$Pt \mid HgBr_2 \mid AgJ \mid Ag$ . . . Elektromotorische Kraft = 0,129.

Temperatur	54°	108°	132°	148°	173°	200°
Elektromotorische Kraft	0,124	0,123	0,141	0,146	0,130	0,140

Die Differenzen der elektromotorischen Kraft liegen innerhalb der Grenzen der Genauigkeit der Methode.

4. Festes und geschmolzenes Salz. Die Kombination: $Ag \mid AgCl$ fest $\mid AgCl$ geschmolzen $\mid Ag$ gibt keine Potentialdifferenz.

5. Einfluss des Lösungsmittels. In der Trockenkette

$$Ag \mid AgBr \mid PbBr_2 \mid Pb$$

wurde das feste Bleibromid durch verschieden konzentrierte Lösungen von $PbBr_2$ ersetzt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Ag	$AgBr$ fest	$PbBr_2$ fest	Pb	0,425	Volt
„	„	„	„	fest angefeuchtet	Pb . . .	0,423	„
„	„	„	„	gesättigte Lösung	„ . . .	0,420	„
„	„	„	„	$^3/_4$ „	„ „ . . .	0,400	„
„	„	„	„	$^1/_2$ „	„ „ . . .	0,368	„
„	„	„	„	$^1/_4$ „	„ „ . . .	0,471	„
„	„	„	„	$^1/_8$ „	„ „ . . .	0,492	„
„	„	„	„	$^1/_{16}$ „	„ „ . . .	0,510	„
„	„	„	„	$^1/_{32}$ „	„ „ . . .	0,513	„
„	„	„	„	$^1/_{64}$ „	„ „ . . .	0,516	„
„	„	„	„	Spur „	„ „ . . .	0,510	„

Hieraus ergibt sich, dass der Übergang von konzentrierter Lösung zu festem Salz für die Potentialdifferenz kein ausgezeichneter Punkt ist. Dieses Resultat bestätigt sich auch bei anderen Ketten. Untersucht wurden die Ketten $Ag \mid AgBr \mid ZnSO_4 \mid Zn$ und $Ag \mid AgBr \mid CuSO_4 \mid Cu$. Zwischen $^1/_2$ und $^1/_4$ gesättigter Lösung bei der Bleibromidkette liegt ein Minimum der elektromotorischen Kraft.

Untersuchung verschiedener Ketten.

A) Konstante Ketten.

a	$Ag \mid AgCl \mid PbCl_2 \mid Pb$:	0,513	0,495	0,523	0,527
	$Ag \mid AgJ \mid PbJ_2 \mid Pb$:	0,242	0,198	0,203	0,212
	$Ag \mid AgBr \mid PbBr_2 \mid Pb$:	0,421	0,430	0,399	0,423

Die zwei ersten senkrechten Zahlenreihen gelten für kristallinische Bleisalze, die beiden letzten für amorphe Modifikationen.

$Ag \mid AgJ$ (geschmolzen, kalt) $\mid PbJ_2$ (amorph) $\mid Pb$: 0,184 0,180.

b
- $Hg \mid HgCl_2 \mid AgCl \mid Ag$: 0,06 — 0,09
- $Hg \mid HgBr_2 \mid AgBr \mid Ag$: 0,07 — 0,10
- $Hg \mid HgJ_2 \mid AgJ \mid Ag$: ca. 0,170.

c
- $Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid AgCl \mid Ag$: > 0,02 —
- $Hg \mid Hg_2Br_2 \mid AgBr \mid Ag$: ca. 0,08 —
- $Hg \mid Hg_2J_2 \mid AgJ \mid Ag$: 0,111 0,112

Ersetzt man in der zweiten Kombination unter c das trockene feste $AgBr$ durch geschmolzenes kaltes $AgBr$, so ändert sich die elektromotorische Kraft nicht.

In dieser Form ist die Kette von Braun gemessen worden, die elektromotorische Kraft war = 7,4 bis 9,3 (wenn 1 Daniell = 100), somit im Mittel = 0,092 Volt.

d
- $Hg \mid HgCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$: 0,520 0,500
- $Hg \mid HgBr_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$: 0,534 0,519
- $Hg \mid HgJ_2 \mid PbJ_2 \mid Pb$: 0,309 0,326.

Die erste Kombination (mit $HgCl_2$) leitet sehr schlecht. Die Ladung des Aluminiumblattes dauert lange, die Werte sind darum unsicher.

e
- $Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$: 0,01 0,0
- $Hg \mid Hg_2Br_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$: 0,310 0,99 (unsicher)
- $Hg \mid Hg_2J_2 \mid PbJ_2 \mid Pb$: 0,602 0,598.

f
- $Hg \mid HgBr_2 \mid PbJ_2 \mid Pb$: 0,524 —
- $Ag \mid AgJ \mid PbCl_2 \mid Pb$: 0,261 0,248
- $Ag \mid AgBr \mid HgBr_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$: 0,518 —
- $Ag \mid AgJ \mid HgJ_2 \mid PbJ_2 \mid Pb$: 0,378 —

B) Inkonstante Ketten.

Die inkonstanten Ketten polarisieren sich erst bei stärkerer Beanspruchung. Um diese Polarisation kennen zu lernen, wurde der Strom einer Stromquelle durch die Ketten geleitet und die Polarisation bestimmt. In den folgenden Tabellen bedeutet E_{max} der so bestimmte Wert der Polarisation.

a) Chlorblei.

$Pt \mid PbCl_2$ (amorph) $\mid Zn$:	0,912	—	—	$E_{max.}$:	1,65
$Pt \mid PbCl_2$ (kristall) $\mid Pb$:	0,576	0,610	0,608	$E_{max.}$:	0,924
$Pt \mid PbCl_2$ (amorph) $\mid Pb$:	0,570	0,570	0,600	—	
$Pt \mid PbCl_2$ (kristall) $\mid Ag$:	0,380	0,381	0,396	—	

$Pt \mid PbCl_2$ (amorph) $\mid Ag$:	0,401	0,400	0,389	—
$Pt \mid PbCl_2$ (kristall) $\mid Cu$:	0,340	0,312	0,289	0,304
$Pt \mid PbCl_2$ (amorph) $\mid Cu$:	0,270	0,275	—	—
$Ag \mid PbCl_2$ (amorph) $\mid Pb$:	0,169	0,178	0,160	—
$Pb \mid PbCl_2$ (amorph) $\mid Zn$:	0,210	—	—	$E_{max.}$: 0,215

b) Bromblei.

$Pt \mid PbBr_2$ (amorph) $\mid Zn$:	0,680	—	—	$E_{max.}$: 1,65
$Pt \mid PbBr_2$ (amorph) $\mid Pb$:	0,568	0,598	0,610	$E_{max.}$: 1,23
$Pt \mid PbBr_2$ (kristall) $\mid Ag$:	0,427	0,402	—	—
$Pt \mid PbBr_2$ (amorph) $\mid Ag$:	0,400	0,411	—	—
$Pt \mid PbBr_2$ (kristall) $\mid Cu$:	0,320	0,332	—	—
$Pt \mid PbBr_2$ (amorph) $\mid Cu$:	0,300	0,341	—	—
$Ag \mid PbBr_2$(amorph) $\mid Pb$:	0,184	0,169	—	—
$Pb \mid PbBr_2$(amorph) $\mid Zn$:	0,213	—	—	$E_{max.}$: 0,210

c) Jodblei.

$Pt \mid PbJ_2$ (amorph) $\mid Zn$:	0,735	0,762	0,753	$E_{max.}$: 1,18
$Pt \mid PbJ_2$ (kristall) $\mid Pb$:	0,599	0,621	—	—
$Pt \mid PbJ_2$ (amorph) $\mid Pb$:	0,560	0,589	—	$E_{max.}$: 1,22
$Pt \mid PbJ_2$ (kristall) $\mid Ag$:	0,452	0,418	0,392	—
$Pt \mid PbJ_2$ (amorph) $\mid Ag$:	0,409	0,394	0,400	0,401
$Pt \mid PbJ_2$ (amorph) $\mid Cu$:	0,229	0,213	0,306	—
$Cu \mid PbJ_2$ (amorph) $\mid Zn$:	0,460	0,432	—	—
$Cu \mid PbJ_2$ (amorph) $\mid Pb$:	0,215	0,234	—	—
$Cu \mid PbJ_2$ (amorph) $\mid Ag$:	0,093	0,089	—	—
$Ag \mid PbJ_2$ (amorph) $\mid Zn$:	0,346	0,333	—	—
$Ag \mid PbJ_2$ (amorph) $\mid Pb$:	0,174	0,169	—	—
$Pb \mid PbJ_2$ (amorph) $\mid Zn$:	0,200	0,202	—	$E_{max.}$: 0,210

d) Chlorsilber.

$Pt \mid AgCl \mid Zn$:	0,197	0,202	—	$E_{max.}$: 1,23
$Pt \mid AgCl \mid Ag$:	0,025	0,035	—	$E_{max.}$: 1,23
$Ag \mid AgCl \mid Zn$:	0,182	(schwank.)	—	$E_{max.}$: 0,189
$Ag \mid AgCl \mid Pb$:	0,035	0,0230	0,028	—

e) Bromsilber.

$Pt \mid AgBr \mid Zn$:	0,193	—	—	$E_{max.}$: 1,26
$Pt \mid AgBr \mid Ag$:	0,164	—	—	—
$Ag \mid AgBr \mid Zn$:	0,189	(unsicher)	—	$E_{max.}$: 0,300
$Ag \mid AgBr \mid Pb$:	0,019	0,020	0,0220	$E_{max.}$: 0,419

f) Jodsilber.

$Pt \mid AgJ \mid Zn$:	0,196	0,210	$E_{max.}$: 0,810
$Pt \mid AgJ \mid Ag$:	0,071	(unsicher)	$E_{max.}$: 0,676
$Ag \mid AgJ \mid Zn$:	0,149	(unsicher)	$E_{max.}$: 0,07
$Ag \mid AgJ \mid Pb$:	0,0235	—	—

g) Quecksilberchlorid.

$Pt \mid HgCl_2 \mid Zn$:	0,09	unsicher.
$Pt \mid HgCl_2 \mid Ag$:	0,009	
$Hg \mid HgCl_2 \mid Zn$:	0,08	

h) Quecksilberbromid.

$Pt \mid HgBr_2 \mid Zn$:	1,091	$E_{max.}$: 1,26
$Ag \mid HgBr_2 \mid Pb$:	0,238	$E_{max.}$: 0,520

i) Quecksilberjodid.

$Pt \mid HgJ_2 \mid Zn$:	0,829	$E_{max.}$: 1,452
$Ag \mid HgJ_2 \mid Pb$:	0,07(!)	$E_{max.}$: 0,368

k) Schwefelverbindungen.

$Pt \mid ZnS \mid Zn$:	0,812	0,716
$Pt \mid Cu_2S \mid Zn$:	0,01	0,014
$Pt \mid TlS \mid Zn$:	0,019	0,018
$Pt \mid Sb_2S_3 \mid Zn$:	0,402	—

l) Verschiedene Ketten.

$Pt \mid CuCl_2 \mid Cu$:	0,065
$Pt \mid Cu_2Cl_2 \mid Zn$:	0,725
$Pt \mid ZnO \mid Zn$:	0,196
$Pt \mid$ Bors. Kobalt $\mid Zn$:	0,385
$Pt \mid BaCrO_4 \mid Zn$:	0,852

Die meisten der hier zusammengestellten Ketten bieten heute kaum mehr als historisches Interesse. Hingegen ist im Lichte der neueren Untersuchungen der Unterschied der elektromotorischen Kraft einiger dieser Ketten vor und nach der Polarisation bemerkenswert und wird von dauerndem Interesse sein. Dies ist der Fall bei den Kombinationen, bei welchen ein Metall mit dem zugehörigen Metallhaloïd gewählt wurde, wie z. B. die Kombination $Pt \mid PbCl_2 \mid Pb$. Diese Kombination besitzt vor der Polarisation eine elektromotorische Kraft von 0,5 bis 0,6 Volt; nach der Polarisation steigt die elektromotorische Kraft auf 0,9 Volt. Die Erklärung dafür liegt in folgendem. Im letzteren Falle, wenn genügend polarisiert ist, besteht das untersuchte Element aus der Kombination: *Pt*, beladen mit Chlor $\mid PbCl_2 \mid Pb$. Ist hingegen die Platinelektrode mit Chlor nicht vollständig gesättigt,

so muss die elektromotorische Kraft der Kombination kleiner sein, was mehr dem ersteren Falle entspricht. In Wirklichkeit dürften bei diesen Versuchen die Verhältnisse an der Platinelektrode noch ungünstiger gelegen haben als hier angedeutet. Die Elektrode ist vielleicht gar nicht als eine Chlorelektrode anzusprechen, sondern als eine Sauerstoffelektrode, wodurch in dem Chemismus des untersuchten Systemes bedeutende Komplikationen entstehen, die kaum mehr definierbare Verhältnisse zum Vorschein kommen lassen würden.

Wiedemann und Negbauer haben auch den Versuch gemacht, ihr Zahlenmaterial in Rücksicht auf die Formel von Gibbs-Helmholtz (siehe den folgenden Abschnitt: „Freie Energie") zu verwenden, und erhielten hierbei folgende Resultate:

Konstante Ketten.

1. Berechnung nach Thomson:

Die in der Kette $M_1 \mid M_1 R \mid M_2 R \mid M_2$ auftretenden Wärmetönungen sind:

$$+(M_1, M_1) - (M_1, R) + (M_2, R) - (M_2, R) + (M_2, R) - (M_2, M_2).$$

Die Wärmen, welche dem Verbinden von den Metallen M_1 und dem Lösen von den Metallen M_2 entsprechen, sind unbekannt (vergleiche den letzten Abschnitt dieser Abhandlung). Zur Lösung der Aufgabe setzen wir in üblicher Weise $(M_1, M_1) - (M_2, M_2) = 0$. Alsdann lautet die Gleichung für die elektromotorische Kraft der Kette: $C[(M_2, R) - (M_1, R)] = E$, wo C die Konstante $43 \cdot 10^{-6}$ bedeutet. Folgende von J. Thomson ermittelten Wärmetönungen werden zur Berechnung herangezogen:

$AgCl$	29,380	$HgCl_2$	63,160
$AgBr$	22,700	$HgBr_2$	50,550
AgJ	13,800	HgJ_2	34,310
$PbCl_2$	82,770	Hg_2Cl_2	82,550
$PbBr_2$	64,450	Hg_2Br_2	68,290
PbJ_2	39,800	Hg_2J_2	48,440
ZnJ_2	49,230		

Tabelle der beobachteten und berechneten elektromotorischen Kraft:

	Ketten:	berechnet:	beobachtet:
a	$Ag \mid AgCl \mid PbCl_2 \mid Pb$:	+ 0,516	+ 0,517
a	$Ag \mid AgBr \mid PbBr_2 \mid Pb$:	+ 0,410	+ 0,418
a	$Ag \mid AgJ \mid PbJ_2 \mid Pb$:	+ 0,262	+ 0,214
b	$Hg \mid HgCl_2 \mid AgCl \mid Ag$:	— 0,095	+ 0,075
b	$Hg \mid HgBr_2 \mid AgBr \mid Ag$:	— 0,110	+ 0,085
b	$Hg \mid HgJ_2 \mid AgJ \mid Ag$:	— 0,144	+ 0,170

c	$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid AgCl \mid Ag$:	$-0{,}512$	$+0{,}02$
	$Hg \mid Hg_2Br_2 \mid AgBr \mid Ag$:	$-0{,}492$	$+0{,}08$
	$Hg \mid Hg_2J_2 \mid AgJ \mid Ag$	$-0{,}448$	$+0{,}111$
d	$Hg \mid HgCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$:	$+0{,}422$	$+0{,}510$
	$Hg \mid HgBr_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$:	$+0{,}298$	$+0{,}526$
	$Hg \mid HgJ_2 \mid PbJ_2 \mid Pb$:	$+0{,}118$	$+0{,}317$
e	$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$:	$+0{,}0047$	$+0{,}01$
	$Hg \mid Hg_2Br_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$:	$-0{,}082$	$+0{,}305$
	$Hg \mid Hg_2J_2 \mid PbJ_2 \mid Pb$:	$-0{,}186$	$+0{,}600$

Ein Vergleich der beobachteten und berechneten elektromotorischen Kraft ergibt das Resultat, dass nur drei Ketten:

1. $Ag \mid AgCl \mid PbCl_2 \mid Pb$, 2. $Ag \mid AgBr \mid PbBr_2 \mid Pb$,
3. $Ag \mid AgJ \mid PbJ_2 \mid Pb$

den Nutzeffekt 1 haben. In diesen wird die gesamte chemische Energie in elektrische verwandelt, und sie sind (theoretisch) unabhängig von der Temperatur. Alle anderen ergeben grössere oder kleinere Potentialdifferenzen als die in üblicher Weise berechneten.

Endlich machen Wiedemann und Negbauer noch auf gewisse Regelmässigkeiten aufmerksam, die sich bei den inkonstanten Ketten ergeben:

1. In erster Linie ist die elektromotorische Kraft der inkonstanten Ketten von der Stellung der Elektroden in der Spannungsreihe abhängig. Die Kombinationen Platin | Salz | Zink geben daher immer die grössten, die Kombinationen Kupfer | Salz | Silber die kleinsten elektromotorischen Kräfte.

2. Einfluss des Säureradikals. Bringt man je zwei der Metalle $M_1 M_2 M_3$ in Berührung mit einem Elektrolyten M_4R, so gilt, wenn keine sekundären Prozesse auftreten, für die Potentialdifferenz die folgende Gleichung:

$$M_1 \mid M_4R \mid M_2 + M_2 \mid M_4R \mid M_3 = M_1 \mid M_4R \mid M_3.$$

So ergibt sich z. B.:

$$Pt \mid PbJ_2 \mid Ag + Ag \mid PbJ_2 \mid Pb + Pb \mid PbJ_2 \mid Zn = Pt \mid PbJ_2 \mid Zn,$$

oder in Zahlen:

$$0{,}418 + 0{,}165 + 0{,}202 = 0{,}735.$$

Die wirkliche Summe der ersten drei Zahlen ist in ziemlicher Übereinstimmung mit diesem Resultat = 0,785.

Aus der durch die Messungen bestätigten Relation

$$M_1 \mid M_4R \mid M_2 + M_2 \mid M_4R \mid M_3 = M_1 \mid M_4R \mid M_3$$

lässt sich nach Negbauer folgendes thermochemisches Resultat ableiten. Schreibt man die sämtlichen Wärmetönungen hin, welche

den in der obigen Gleichung enthaltenen Prozessen entsprechen, so sind dieselben

$$+ (M_4, M_4) - (M_4, R) + (M_2, R) - (M_2, M_2)$$
$$+ (M_4, M_4) - (M_4, R) + (M_3, R) - (M_3, M_3)$$
$$= (M_4, M_4) - (M_4, R) + (M_3, R) - (M_3, M_3)$$

daher: $(M_2, R) - (M_4, R) = (M_2, M_2) - (M_4, M_4)$.

Tut man dasselbe für eine analoge Relation, in der nur an Stelle des Radikals R ein Radikal R^1 auftritt, also für

$$M_1 \mid M_4 R^1 \mid M_2 + M_2 \mid M_4 R^1 \mid M_3 = M_1 \mid M_4 R^1 \mid M_3$$

und vergleicht die resultierenden thermochemischen Gleichungen, so folgt: $(M_2, R) - (M_4, R) = (M_2, R^1) - (M_4 R^1)$,

d. h. der Unterschied der Wärmemengen, welche nötig sind, um ein Radikal R von reinem Metall M_2 und einem Metall M_4 zu trennen, ist gerade so gross, wie der entsprechende Unterschied, als nötig ist, um ein anderes Radikal R^1 von denselben Metallen zu trennen. Dass diese Beziehungen keine strenge Gültigkeit haben können, ist wohl selbstverständlich. Siehe übrigens hierüber auch Sv. Arrhenius („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 8, S. 421 [1891]).

2. Ketten mit geschmolzenen Chloriden, Bromiden, Jodiden.

Ketten vom allgemeinen Typus Metall | zugehöriges Haloïd, entsprechendes Halogen | sind besonders von R. Lorenz und seinen Schülern untersucht worden. Um das Halogen elektromotorisch wirksam zu machen, kann man Kohlenelektroden verwenden. Bei der Betätigung dieser Ketten wird Metallhaloïd gebildet. Dieselben Ketten bilden sich auch durch Polarisation der Elektroden bei der Elektrolyse der geschmolzenen Halogenverbindungen. Die meisten der hierher gehörigen Untersuchungen sind daher schon früher (siehe S. 11) besprochen worden, es genügt hier, darauf hinzuweisen.

R. Lorenz und V. Czepinski („Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 19, S. 208 [1899]) untersuchten neben der Polarisation der geschmolzenen Halogenverbindungen (siehe S. 11) die entsprechenden Ketten. Diese Ketten wurden unter Benutzung der Polarisationszelle hergestellt. Durch die anhaltende Elektrolyse hatte sich nämlich bei diesen Versuchen stets eine so grosse Menge Metall unter dem geschmolzenen Salze abgeschieden, dass in Rücksicht auf diese Elektrode keinerlei Unterschied darin bestehen konnte, ob sie durch Elektrolyse gebildet war, oder durch vorheriges Einfügen von massivem Metall in den elektrolytischen Trog. Ein gleiches gilt natürlich nicht von der

Anode, wo der als Elektrode dienende Kohlenstab leicht mehr oder minder stark mit dem sich bei der Elektrolyse abscheidenden Halogen hätte polarisiert sein können. Um nun auch über eine entsprechende Halogenelektrode, die nicht **ausschliesslich** durch Polarisation entstanden war, zu verfügen, wurde als Anode ein röhrenförmiger Kohlenstab (Dochtkohle ohne Füllung) verwendet. Die röhrenförmige Elektrode diente als Gaszuleitungsrohr. Solcherart konnte Chlorgas, welches chemisch ausserhalb des Troges entwickelt wurde, durch die Elektrode hindurch an diese geleitet werden, wodurch eine künstlich hergestellte Chlorelektrode entstand. Die elektromotorische Kraft der Kombination: Kohle beladen mit Chlor | geschmolzenes Salz | Metall konnte solcherart neben der Polarisation bestimmt werden. Die so erhaltenen Werte ergaben sich so sehr mit den gefundenen Polarisationswerten in Übereinstimmung, dass sie bei Berechnung der Mittelwerte für die erhaltenen Resultate gleichwertig mit denselben eingesetzt wurden. Sie finden sich daher bereits ebenfalls im Kapitel „Polarisation“ angegeben, wo dieser Beobachtungsanordnung ebenfalls bereits Erwähnung getan ist (siehe S. 17). Wie dort z. B. unter „Zinkchlorid“ angeführt (siehe S. 19), wurden mehrere Beobachtungsserien ausgeführt, so dass einerseits auch gar nicht polarisiert wurde. So finden sich z. B. bei der Untersuchung der elektromotorischen Kraft, welche bei der Elektrolyse des geschmolzenen Silberchlorides auftritt, vier Messungsreihen in der Arbeit von Lorenz und Czepinski (siehe S. 28) angeführt. Bei der ersten Reihe wurde als Anode ein Kohlenstab, als Kathode ein versilberter Kupferstab benutzt. Die Zelle wurde vor jeder Ablesung eine Minute lang polarisiert. Die zweite Messungsreihe wurde genau so ausgeführt, nur waren beide Elektroden aus Kohle. Bei der dritten Messungsreihe wurde als Kathode ein Silberstab, als Anode ein Kohlenstab verwendet. Auch hier wurde polarisiert. Bei der vierten Messungsreihe diente als Elektrode einerseits der Silberstab, anderseits die Dochtkohle. Durch letztere wurde Chlor eingeleitet. Polarisiert, resp. elektrolysiert wurde bei diesen Versuchen nicht. Zur Messung gelangte also die elektromotorische Kraft der entsprechenden Kette. In welcher Weise die so entstandenen vier Beobachtungsserien untereinander übereinstimmten, ist oben dargelegt.

Folgende Ketten sind solcherart von Lorenz und Czepinski bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden:

Zinkchlorid $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$

Bleichlorid $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$

Silberchlorid $Ag \mid AgCl \mid Cl.$

In ähnlicher Weise verfuhren R. Lorenz und O. H. Weber (O. H. Weber, „Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 21, S. 306 [1899]) bei der Bestimmung der freien Energie bei der Bildung von geschmolzenem Bleichlorid (siehe „Freie Energie").

Endlich seien noch folgende Literaturstellen hier angeführt: Demonstration der Bleichloridkette durch R. Lorenz auf der Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 7, S. 277 [1900]). Mehrstündige Polarisationsentladungen bei der Elektrolyse von Bleichlorid (siehe „Polarisationsentladungen" S. 74). Die Silberchloridkette wurde ferner von R. Lorenz und R. Suchy gemessen (R. Suchy, „Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 27, S. 152 [1901]). Über diese Messungen ist im folgenden Abschnitt „Freie Energie" berichtet (s. d.).

3. Ketten vom Typus des Daniell-Elementes.

Ketten vom Typus des Daniell-Elementes, welche aus geschmolzenen Elektrolyten zusammengesetzt sind, wurden von R. Lorenz und seinen Schülern untersucht.

R. Lorenz und V. Czepinski (V. Czepinski, „Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 19, S. 208 [1899]) legten sich die Frage vor, ob die Ketten

$$Zn \mid Zn\,Cl_2 \mid Pb\,Cl_2 \mid Pb$$
$$Zn \mid Zn\,Br_2 \mid Pb\,Br_2 \mid Pb$$

in geschmolzenem Zustande sich etwa als die Differenz der Einzelkombinationen:

$$Zn \mid Zn\,Cl_2 \mid Cl_2$$
$$Zn \mid Zn\,Br_2 \mid Br_2$$
$$Pb \mid Pb\,Cl_2 \mid Cl_2$$
$$Pb \mid Pb\,Br_2 \mid Br_2$$

ergeben würden, und sie untersuchten zu diesem Zwecke diese Ketten.

Um einerseits die Anwendung von Diaphragmen zu vermeiden und anderseits die gegenseitige Diffusion der beiden geschmolzenen Elektrolyte möglichst zu verhindern, wurde bei der Zusammenstellung dieser Ketten folgende Anordnung getroffen (siehe Fig. 23). In einem relativ breiten zylindrischen Rohr wurde der eine Elektrolyt eingeschmolzen. Auf den Boden des Rohres kam der zugehörige Metallregulus zu liegen. In die Schmelze tauchte ein bedeutend engeres, an einem Ende U-förmig gebogenes Rohr, in welchem der

andere Elektrolyt mit seinem zugehörigen Metalle sich befindet. Beide Rohre waren bei diesen Versuchen aus schwer schmelzbarem Glase.

Das breite Rohr *A* war 26 cm lang und von 2,6 cm innerem Durchmesser. In dieses Rohr kam immer der Elektrolyt mit kleinerem spezifischen Gewicht hinein. Die Röhre *B* war etwa 35 cm lang und von 0,8 cm innerem Durchmesser. Der kürzere Schenkel dieser Röhre war am Ende etwas verjüngt, um die Berührungsfläche der beiden Elektrolyten möglichst zu vermindern. In diese Röhre wurde immer der Elektrolyt mit grösserem spezifischen Gewicht samt dem betreffenden Metall hineingebracht. Die Röhre *B* wurde nun jedesmal nur so tief in die Röhre *A* hineingetaucht, dass der kürzere Schenkel derselben gerade unter einer dünnen Schicht des leichteren Elektrolyten der Röhre *A* sich befand. Die beiden Elektroden waren aus Kohle und tauchten in die betreffenden Metallreguli.

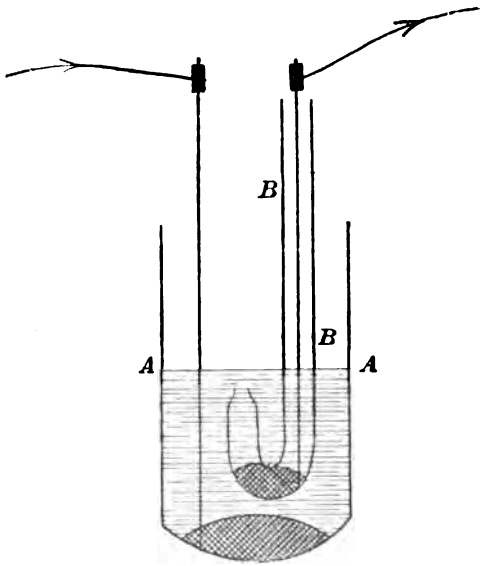


Fig. 23.

Das Pyrometer (Thermoelement: Platin, Platinrhodium) befand sich mit seiner Kapsel (siehe S. 13) im breiteren Rohr. Das auf diese Weise zusammengestellte Element befand sich in einem Sandbade, welches im Schmelzofen (siehe Seite 14) erhitzt wurde.

Der Ausschlag dieser Elemente an einem als Voltmeter eingerichteten (mit Ballastwiderständen versehenen) empfindlichen Galvanometer war konstant und konnte kommutiert werden. Aus diesem Grunde darf man die Messresultate wenigstens bis zu 0,01 Volt für genau halten. Die elektromotorischen Kräfte der beiden oben erwähnten Elemente sind neben den entsprechenden Differenzen der Polarisation in den zwei umseitig folgenden Tabellen angegeben. Das Zinkchlorid und -bromid befanden sich im breiten Rohr *A* und wurden selbstverständlich elektrolytisch entwässert (siehe Teil I, S. 135), ehe sie für die Zusammenstellung der entsprechenden Ketten verwendet wurden.

Kette 1: $Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$			Kette 2: $Zn \mid ZnBr_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$		
t Grad	ε (Volt) beobachtet	ε (Volt) berechnet	t Grad	ε (Volt) beobachtet	ε (Volt) berechnet
367	0,238	—			
378	0,235	—			
428	0,235	—	434	0,229	0,228
448	0,247	—	450	0,228	0,329
468	0,244	0,260	483	0,213	0,227
488	0,255	0,261	508	0,208	0,223
508	0,267	0,263	553	0,204	0,211
529	0,265	0,263	593	0,196	0,168
553	0,260	0,267	632	0,186	—
581	0,262	0,268	663	0,164	—
618	0,247	0,260	673	0,142	—
643	0,257	0,247	678	0,050	—
668	0,252	0,233	681	0,038	—
688	0,244	0,214			

Die erste Tabelle zeigt eine ganz gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen elektromotorischen Kraft der Kette: $Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$ und der Differenz der entsprechenden Polarisationen. Wie man sieht, ist die elektromotorische Kraft dieser Kette beinahe von der Temperatur unabhängig. Bei der zweiten Kette ist dies nicht in dem Masse der Fall. Es darf jedoch einer derartigen Übereinstimmung kein allzu grosses Gewicht beigelegt werden. Immerhin kann geschlossen werden, dass die Daniellkette ungefähr der Differenz der Einzelkombinationen gleichkommt.

R. Lorenz und O. H. Weber (O. H. Weber, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, Bd. 21, S. 305 [1899]) legten sich, nachdem sie die Einzelkombinationen

$$Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$$
$$Pb \mid PbBr_2 \mid Br_2$$
$$Ag \mid AgCl \mid Cl$$
$$Ag \mid AgBr \mid Br$$

gemessen hatten, die gleiche Frage vor und bestimmten zu diesem Zwecke die Daniellketten:

$$Pb \mid PbCl_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$$
$$Pb \mid PbCl_2 \mid KCl, NaCl \mid AgCl \mid Ag$$
$$Pb \mid PbBr_2 \mid KCl, NaCl \mid AgBr \mid Ag$$
$$Pb \mid PbCl_2 \mid KCl, NaCl \mid AgBr \mid Ag.$$

Wie man sieht, kam hier vielfach ein Zwischenelektrolyt in Anwendung, um Fehler, welche durch eventuelle Diffusionen der Elektrolyte ineinander entstehen könnten, möglichst auszuschliessen und um zu erfahren, ob die Anwendung eines Zwischenelektrolyten von Einfluss auf das experimentell gefundene Resultat sei.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei von R. Lorenz und O. H. Weber bei der Messung der einfachen Kombinationen angewendete (siehe Abschnitt „Freie Energie"). In jedes der gebogenen Rohre wurde ein Metall in genügender Menge, beim Blei ein in Stückchen zerschnittener Regulus und eine Kohlenelektrode, beim Silber ein Streifen Feinsilberblech, eingebracht. Die Rohre wurden dann über freier Flamme erhitzt und zugleich das pulverisierte Salz eingefüllt, so lange, bis die Schmelze das obere Ende des umgebogenen Schenkels beinahe erreichte. So vorbereitet wurden die gebogenen Rohre in die Schmelze des grossen Porzellanrohres eingesenkt. Diese Manipulationen hält das Porzellan sehr wohl aus.

In einzelnen Versuchen wurde in das weite Porzellanrohr ein Zwischenelektrolyt gebracht, der noch in keinem der beiden gebogenen Rohre sich befand. Als solcher eignete sich am besten ein äquimolekulares Gemenge von Kaliumchlorid und Natriumchlorid, dessen Schmelzpunkt bei ungefähr 750° liegt.

Man darf wohl wegen des hohen spezifischen Gewichtes der geschmolzenen Schwermetallsalze im Vergleich zu dem des geschmolzenen Natriumkaliumchloridgemisches annehmen, dass durch Diffusion allein die Konzentration der Schwermetallsalze um ihre bezüglichen Elektroden sich nicht geändert hat. Jedoch treten zuweilen durch Mischung der Flüssigkeiten, hervorgebracht durch das Erhitzen, Störungen auf. — In einzelnen Fällen fand auch ein Chlor- und Bromkaliumgemisch Anwendung, dieses schmilzt aber etwa 70° höher und ist daher weniger bequem.

Die Messungen der elektromotorischen Kraft dieser Ketten gestalten sich dann sehr einfach. Unbequem ist nur der Umstand, dass man nie sicher ist, ob sich nicht hier irgend ein Thermostrom superponiert, da bei diesen Ketten nicht das bequeme Mittel zu Gebote steht, den Temperaturausgleich der Elektroden durch das Sieden des Elektrolyten zu bewirken. Für den Fall, dass wirklich ein Thermostrom vorhanden ist, gilt die Regel, dass die Werte für die elektromotorische Kraft um so richtiger werden, je länger schon die Abkühlung des Systems gedauert hat, denn während dieser Zeit war Gelegenheit zum Temperaturausgleich gegeben.

Die Ausschläge waren, bei dem äusseren Widerstand von 1,15 Millionen Ohm vor dem Galvanometer, vollkommen konstant. Da ausserdem in den ersten Messreihen, die behandelt wurden, eine Wiederholung einer Versuchsreihe bis auf wenige Millivolt übereinstimmende Werte ergab, so wurde später von jeder Kette meist nur eine Messreihe ausgeführt. Eine Wiederholung der Versuche

ist stets mit der Schwierigkeit verbunden, dass die Rohre, weil ein Wiedererwärmen des ganzen Apparates nicht statthaft ist, während der Operation herausgenommen und eventuell neu beschickt werden müssen. Geschieht das nicht, so erhält man Werte, die grösser sind als die vorhergehenden, es wird also die Konzentration der Kationen im Anodenraum verringert.

Die Anwendung der Silbersalze bereitete hier durchaus keine Schwierigkeiten, sofern nur streng darauf geachtet wurde, dass sie nie in den gebogenen Rohren erstarrten. Diese waren innen unglasiert, was hervorgehoben werden soll.

Von den Messresultaten seien zunächst die über die Kette

$$\xrightarrow{Pb \mid PbBr_2 \mid PbCl_2 \mid Pb}$$

angeführt. Das Bleichlorid befand sich hier sowohl in dem einen gebogenen als im grossen Porzellanrohr. Der Pfeil deutet die Stromrichtung im Element an.

Der Temperaturkoëffizient ergab sich auffälligerweise $\frac{dE}{dT} > 0$

Einige Zahlen mögen dies Verhalten kennzeichnen:

$Pb \mid PbBr_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$	
866°	0,0160 Volt
846°	0,0131 „
826°	0,0117 „
796°	0,0102 „
736°	0,0058 „
666°	0,0029 „
unter 600°	um Null

Versuche, die hierauf mit Ketten folgender Zusammensetzung angestellt wurden:

$$\xrightarrow{Pb \mid PbBr_2 \mid KCl, NaCl \mid PbCl_2 \mid Pb}$$

$$\xrightarrow{Pb \mid PbBr_2 \mid KCl, KBr \mid PbCl_2 Pb \mid}$$

ergaben wohl elektromotorische Kräfte, die sich mit der Temperatur ausserordentlich regelmässig änderten, die aber doch in Bezug auf die Superposition von Thermoströmen und vielleicht auch durch Diffusion bedingte Veränderungen in ihrem Werte zweifelhaft sein dürften.

Besser scheinen dagegen folgende zwei Ketten gemessen:

$$\xrightarrow{Pb \mid PbCl_2 \mid KCl, NaCl \mid AgCl \mid Ag} \quad \text{(I)}$$

$$\xrightarrow{Pb \mid PbBr_2 \mid KCl, NaCl \mid AgBr \mid Ag} \quad \text{(II)}$$

wie folgende Tabelle zeigt (aus Mittelwerten zusammengestellt). E_1 und E_2 sind die elektromotorischen Kräfte der Ketten I und II:

das Mittel der Differenz $E_1 - E_2$ wurde zu 0,0708 gefunden, die Abweichungen der einzelnen $E_1 - E_2$ davon sind sehr klein.

t	E_1	E_2	$E_1 - E_2$
671	0,2852	0,2143	0,0709
682	0,2823	0,2114	0,0709
702	0,2764	0,2056	0,0708
722	0,2718	0,1998	0,0720
742	0,2665	0,1959	0,0706
762	0,2608	0,1911	0,0707
782	0,2556	—	—
802	0,2516	0,1824	0,0692
822	0,2448	0,1781	0,0707
842	0,2439	0,1737	0,0702
862	0,2452	0,1693	0,0759
882	0,2343	0,1650	0,0693
902	0,2292	0,1604	0,0688

Die elektromotorische Kraft der beiden Ketten verlaufen also vollständig parallel zueinander, nur bei den höchsten Temperaturen erfährt die Kurve der Chloridkette eine schwache Umbiegung nach abwärts. Der mittlere Temperaturkoëffizient, berechnet aus E_{829} und E_{672}, beträgt —0,000240.

Es wurde ferner die Kette

$$Pb \mid PbCl_2 \mid KCl, NaCl \mid AgBr \mid Ag, \qquad \text{(III)}$$

wo also aus I nur $AgCl$ durch $AgBr$ ersetzt ist, gemessen und in einer Messreihe folgende Werte gefunden:

$Pb \mid PbCl_2 \mid KCl, NaCl \mid AgBr \mid Ag$ →

t	E	t	E
880	0,1333	750	0,1788
860	0,1430	740	0,1815
840	0,1502	720	0,1879
820	0,1578	700	0,1954
800	0,1639	680	0,2022
770	0,1730		

Von Interesse ist noch der Vergleich der aus den einzelnen Kombinationen

$$Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2 \text{ und } Ag \mid AgCl \mid Cl$$

zu berechnenden Werte für die Kette

$$Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$$

und den an der Kette

$$Pb \mid PbCl_2 \mid KCl, NaCl \mid AgCl \mid Ag$$

gemessenen Werten.

Hierzu dient folgende Tabelle (die Werte sind meist interpoliert):

t	E_{PbCl_2}	E_{AgCl}	$\Delta = E_{PbCl_2} - E_{AgCl}$	E_{Kette}	$\Delta - E_{\text{Kette}}$
902	1,0468	0,8162	0,2306	0,2292	0,0014
842	1,0900	0,8293	0,2607	0,2439	0,0168
802	1,1146	0,8380	0,2766	0,2516	0,0250
762	1,1349	0,8491	0,2858	0,2608	0,0250
722	1,1565	0,8612	0,2953	0,2718	0,0235
682	1,1787	0,8750	0,3037	0,2823	0,0214

Die Differenz Δ-E_{kette} besitzt keinen verschiedenen Gang mit der Temperatur. Sie ist wohl mehr auf die Unsicherheit in der Bestimmung der Ag-Kombination zurückzuführen. Es ergibt sich also auch aus diesen Messungen, dass die Daniellkette nahezu der Differenz der Einzelkombinationen gleich ist.

Die Beziehung zwischen den Einzelkombinationen und den dazugehörigen Daniellketten sind dann Gegenstand einer weiteren Untersuchung von R. Lorenz und R. Suchy (R. Suchy, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, Bd. 19, S. 283 [1899]) geworden.

Zur Messung kamen folgende Ketten vom Danielltypus aus geschmolzenen Salzen:

$$Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$$
$$Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$$
$$Zn \mid ZnCl_2 \mid AgCl \mid Ag.$$

Die Einrichtung der Zelle war ursprünglich dieselbe, wie sie schon von R. Lorenz und O. H. Weber (s. o.) angewendet worden war, doch erfuhr sie vielfache Modifikationen, welche hauptsächlich darauf abzielten, die Diffusion der beiden geschmolzenen Salze möglichst einzuschränken. Da nicht bis zu der Temperatur, bei welcher das Glas weich wird, gemessen werden sollte, wurden meist Glasgefässe aus schwer schmelzbarem Jenaglas angewendet. Zur Aufnahme der einen Schmelze, gewöhnlich der spezifisch leichteren, diente ein einerseits geschlossenes Porzellanrohr von 45 mm Weite und 250 mm Länge. Die beiden Metalle mit ihren geschmolzenen Halogenverbindungen konnten nun auf zwei prinzipiell verschiedenen Arten in das Hauptrohr eingeführt werden: entweder in sogen. U-Röhrchen oder in Lochröhrchen. In ersterem Falle wurde der kurze Schenkel des Rohres zu einer nicht zu engen Kapillare ausgezogen, wodurch die Diffusion vermindert werden musste. In ein solches Röhrchen wurde zunächst der Metallregulus gebracht, welcher die Biegung absperrte, und hierauf das Ganze in das die geschmolzene Metallhalogenverbindung enthaltende Hauptrohr gebracht. Das zweite Röhrchen enthielt das andere Metallhalogenid und das entsprechende

Metall. Als Verbindung zwischen Metallregulus und den Galvanometerdrähten dienten dünne Kohlenstäbe von C. Conradty in Nürnberg. Die folgende Fig. 24 zeigt diese Anordnung.

Das Lochröhrchensystem ist die Anwendung der von R. Lorenz und A. Helfenstein bei Stromausbeutebestimmungen angewendeten Einkapselungsmethode (siehe Teil II, S. 93). Das Metall wurde (siehe Fig. 25) in einem etwa 15 mm weiten, unten geschlossenen Rohr, welches in einer Entfernung von 3,5 cm vom unteren Ende eine feine, höchstens 1 mm weite Öffnung trug, eingeschmolzen. Der Raum über dem Metallregulus bis zur Höhe der Öffnung wurde mit dem geschmolzenen Chlormetall gefüllt und hierauf eine bis fast ans Ende durch ein enganliegendes Glasrohr isolierte Kohle eingeführt. Ebenso

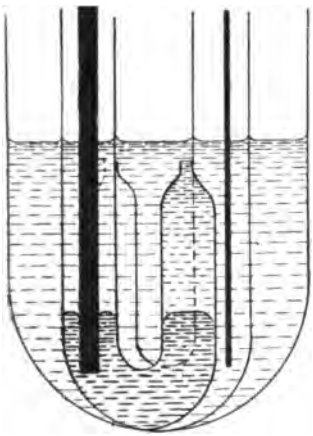


Fig. 24.

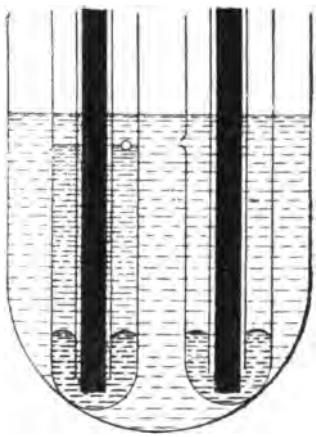


Fig. 25.

wurde die zweite Röhre mit dem anderen Metall und seinem Chlorid gefüllt und beide nun in das Porzellanrohr, welches das spezifisch leichtere der beiden Chloride enthielt, eingetaucht. Diese Anordnung veranschaulicht die Abbildung (Fig. 25). Nun wurde das System bis zur höchsten Temperatur, bei welcher gemessen werden sollte, erhitzt. Diese war einerseits durch die Anwendung von Glasgefässen auf ein Maximum von 750° C. beschränkt, anderseits war der Siedepunkt der verwendeten Salze und Metalle für sie massgebend. In der Nähe des Siedepunktes eines der beiden Salze traten stets Störungen durch die Dampfentwicklung auf, was sich im Galvanometer durch unkonstante Ausschläge zeigte. War diese Temperatur erreicht und einige Minuten konstant geblieben, so wurde der Strom geschlossen. Temperaturkonstanz vorausgesetzt, waren die Ausschläge sehr konstant. Man erhielt auch noch gute Ausschläge, wenn die Temperatur

unter den Erstarrungspunkt gesunken war. Bevor der Inhalt der Röhrchen ausgegossen wurde, wurde stets beobachtet, ob die Trennungsfläche, an der sich die beiden feuerflüssigen Salze berührten, auch scharf geblieben war. In vielen Fällen war sie deutlich erhalten geblieben, besonders zwischen Bleichlorid und Zinkchlorid, während sie bei Silberchlorid einer einige Millimeter breiten Diffusionszone Platz machte.

Bei allen Ketten, bis auf die Kombination $Zn \mid Zn\,Cl_2 \mid Pb\,Cl_2 . Pb$, bei denen die Übereinstimmung eine vorzügliche war, zeigten sich Abweichungen der einzelnen unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführten Messreihen, welche im Maximum 0,06 Volt erreichten. Es war daher notwendig, eine grössere Anzahl von Messungen auszuführen, und aus denselben den Mittelwert zu berechnen.

Die Kette $Pb \mid Pb\,Cl_2 \mid Ag\,Cl \mid Ag$. Als Elektroden dienten einerseits ein Silberdraht, anderseits eine Kohle, welche in den Bleiregulus tauchte. Die folgende Tabelle gibt unter $E_{beob.}$ die Mittelwerte der Beobachtungen, während $E_{ber.}$ die Grössen der elektromotorischen Kraft angibt, wenn man die Mittelwertskurve durch eine Gerade ersetzt. Die unter Δ verzeichneten Differenzen sind fast zu gleichen

$$Pb \mid Pb\,Cl_2 \mid Ag\,Cl \mid Ag \longrightarrow$$

Temperatur Grad	E beob.	E ber.	Δ
520	0,345	0,349	— 0,004
530	0,339	0,345	— 0,006
540	0,338	0,341	— 0,003
550	0,337	0,338	— 0,001
560	0,334	0,334	0,000
570	0,330	0,330	0,000
580	0,327	0,327	0,000
590	0,323	0,323	0,000
600	0,319	0,320	— 0,001
610	0,316	0,316	0,000
620	0,313	0,312	+ 0,001
630	0,311	0,309	+ 0,002
640	0,308	0,305	+ 0,003
650	0,305	0,302	+ 0,003
660	0,300	0,298	+ 0,002
670	0,295	0,294	+ 0,001
680	0,291	0,291	0,000
690	0,287	0,287	0,000
700	0,286	0,284	+ 0,002
710	0,275	0,280	— 0,005
720	0,274	0,276	— 0,002
730	0,269	0,273	— 0,004
		Mittlerer Fehler ± 0,005	

Teilen positiv wie negativ, d. h. die Gerade ist richtig gelegt. Aus den Endpunkten dieser Geraden ergibt sich der Temperaturkoëffizient

$$\frac{dE}{dT} = \frac{0{,}349 - 0{,}273}{-210} = -0{,}000361.$$

Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist also darzustellen durch die Gleichung:

$$E_{t>520^0} = 0{,}349 - 0{,}000361\ (t - 520^0).$$

Um eventuelle Diffusionen unschädlich zu machen, wurde in einer weiteren Messungsserie ein Zwischenelektrolyt an Stelle des Bleichlorids in das Porzellanrohr gefüllt. Dazu eignete sich am besten ein äquimolekulares Gemisch von Chlorkalium und Chlorlithium, welches bei 450° schmilzt. Da das Lithiumchlorid sehr hygroskopisch ist und beim Entwässern durch Erhitzen infolge Eintretens der Reaktion

$$LiCl + H_2O = LiOH + HCl$$

basisch und trüb wird, so wurde das Gemisch in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glas erhitzt und gleichzeitig ein Strom trockenen Chlorwasserstoffs durchgeleitet. War die Mischung geschmolzen, so enthielt sie immer noch feste Teilchen von $LiOH$, welche sich aber bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff vollkommen lösten.

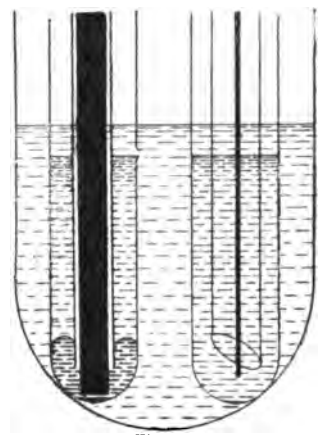


Fig. 26.

Die Kette $Pb \mid PbCl_2 \mid KCl + LiCl \mid AgCl \mid Ag$ wurde folgendermassen zusammengesetzt. Das Porzellanrohr enthielt den Zwischenelektrolyten, in den zwei Lochrohre, das eine mit Blei und Bleichlorid, das andere mit Chlorsilber beschickt, eintauchten (Fig. 26). Sowohl die Kohle, als auch der Silberdraht waren bis unten durch ein Glasrohr isoliert; und zwar wurde für die Silberelektrode ein weiteres Rohr gewählt, so dass diese nirgends die Glaswand berührte und frei in das Chlorsilber tauchte. Es hatte sich bei der früher beschriebenen Kombination die sonderbare Erscheinung gezeigt, dass zu enge Glasröhren bei der Einhüllung der Silberelektrode störend wirken. Die vorstehende Fig. 26 zeigt die Anordnung dieser Kette.

In den Lochröhrchen war nach Beendigung der Messungen die Trennungsfläche zwischen dem geschmolzenen Schwermetallchlorid und dem Zwischenelektrolyten stets deutlich erhalten geblieben. Die Ausschläge des Galvanometers zeichneten sich durch grosse Konstanz aus.

Trotz dieser guten Versuchsbedingungen stimmen die drei ausgeführten Messreihen nicht vollkommen überein, sondern zeigen eine maximale Abweichung von 0,02 Volt. Sie stellen in Koordinatenpapier eingezeichnet drei fast parallele Linien dar, ohne Tendenz zu irgend einer Krümmung. Die Mittelwertskurve zeigt wohl eine schwache Krümmung, doch ist dieselbe so undeutlich ausgeprägt, dass man sie sehr annähernd durch eine Gerade ersetzen kann. (Siehe Fig. 28, S. 124.)

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

$$Pb \mid PbCl_2 \mid KCl + LiCl \mid AgCl \mid Ag \longrightarrow$$

Temperatur Grad	E beob.	E ber.	Δ
520	0,337	0,339	— 0,002
530	0,335	0,336	— 0,001
540	0,331	0,332	— 0,001
550	0,328	0,329	— 0,001
560	0,325	0,325	0,000
570	0,321	0,321	0,000
580	0,318	0,318	0,000
590	0,315	0,314	+ 0,001
600	0,312	0,311	+ 0,001
610	0,309	0,307	+ 0,002
620	0,306	0,303	+ 0,003
630	0,302	0,300	+ 0,002
640	0,299	0,296	+ 0,003
650	0,295	0,293	+ 0,002
660	0,291	0,289	+ 0,002
670	0,287	0,285	+ 0,002
680	0,283	0,282	+ 0,001
690	0,279	0,278	+ 0,001
700	0,275	0,275	0,000
710	0,270	0,271	— 0,001
720	0,266	0,268	— 0,002
730	0,263	0,264	+ 0,001
		Mittlerer Fehler ± 0,0056	

Aus den Werten E_{520} und E_{730} berechnet sich der Temperaturkoëffizient

$$\frac{dE}{dE} = \frac{0{,}339 - 0{,}264}{-210} = -0{,}000357.$$

Die elektromotorische Kraft dieser Kette lässt sich darstellen durch die Formel:

$$E_{t > 520^0} = 0{,}339 - 0{,}000357 \ (t - 520^0).$$

Eine Vergleichung dieser Werte mit jenen, welche bei der Messung derselben Kette ohne Zwischenelektrolys gefunden wurden, zeigt, dass beide den gleichen Temperaturkoëffizienten haben, sich aber um einen Betrag von 0,009 Volt unterscheiden. Die nächst-

liegende Erklärung für diese Differenzen ergibt sich aus der Annahme einer Verdünnung des Chlorsilbers durch den Zwischenelektrolyten. Denn wird in der Gleichung

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{Pb}}{p_{Pb}} - RT \ln \frac{P_{Ag}}{p_{Ag}}$$

p_{Ag} kleiner, dann wächst das Glied und E muss abnehmen. Zum experimentellen Beweis dieser Vermutung wurden Mischungen von Chlorsilber mit den Zwischenelektrolyten hergestellt und dieselben anstatt unverdünnten Chlorsilbers in der obigen Daniellkette verwendet. Diese Messungen ergaben die Bestätigung dieser Vermutung, so dass also die Erniedrigung der elektromotorischen Kraft der Kette

$$Pb \mid PbCl_2 \mid KCl + LiCl \mid AgCl \mid Ag$$

wohl einer Verdünnung des Chlorsilbers durch diffundierten Zwischenelektrolyt zuzuschreiben ist, und mithin die an der Kette ohne Zwischenelektrolyt erhaltenen Werte vermutlich die richtigeren sind. Diese wurden zum Vergleich mit den Einzelkombinationen herangezogen.

Aus der für die Daniellkette $Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$ gefundenen Formel

$$E_t = 0{,}349 - 0{,}000361\,(t - 520)$$

und der Formel für die Einzelkombination $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$ (siehe Kapitel: „Freie Energie")

$$E_{1t} = 1{,}282 - 0{,}000584\,(t - 506),$$

sowie aus den Werten E_2 der Einzelkombination $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$ siehe Kapitel: „Freie Energie") ergibt sich folgende Tabelle.

Temperatur Grad	$E_1 - E_2$	E	$\Delta = (E_1 - E_2) - E$
520	0,379	0,349	0,030
530	0,375	0,345	0,031
540	0,372	0,341	0,031
550	0,369	0,338	0,031
560	0,366	0,334	0,032
570	0,363	0,330	0,033
580	0,360	0,327	0,033
590	0,357	0,323	0,034
600	0,355	0,320	0,035
610	0,352	0,316	0,036
620	0,350	0,312	0,038
630	0,349	0,309	0,040
640	0,348	0,305	0,043
650	0,346	0,302	0,044
660	0,345	0,298	0,047
670	0,344	0,294	0,050

Die in der letzten Spalte verzeichneten Unterschiede zwischen den Differenzen der Einzelkombinationen und der Daniellkette sind grösser als die Versuchsfehler und durchwegs positiv.

Die Kette $Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$. Der Umstand, dass alle vier in dieser Kette vorkommenden Substanzen leicht schmelzbar sind, ermöglichte eine symmetrische Anordnung der Zelle. Das Porzellanrohr enthielt das geschmolzene Zinkchlorid, die beiden Metallreguli wurden in Lochröhrchen eingeführt (siehe oben S. 114). Vermöge der verschiedenen spezifischen Gewichte der beiden geschmolzenen Chloride blieb in dem mit Blei und Bleichlorid gefüllten Lochrohr die Trennungsfläche zwischen Bleichlorid und Zinkchlorid sehr scharf, auch wenn der Versuch sehr lange Zeit gedauert hatte. Flüssiges Bleichlorid mischt sich mit flüssigem Zinkchlorid nur sehr schwer. Wenn die beiden Salze im trockenen Zustande vermischt werden und dann geschmolzen, so setzt sich das Bleichlorid am Boden ab. Der Strom geht in diesem Element vom *Zn* zum *Pb*, es spielt sich also die Reaktion

$$PbCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Pb$$

ab. Die Ausschläge waren bei konstanter Temperatur ebenfalls sehr konstant und vier ausgeführte Messreihen stimmten vorzüglich überein. Die folgende Tabelle gibt unter E_1 bis E_4, die aus den vier Beobachtungsreihen sich ergebenden Werte der elektromotorischen Kraft, deren Mittelwerte unter $[E]_{beob.}$ verzeichnet sind, während $E_{ber.}$ die nach dem graphischen Verfahren bestimmten Potentialdifferenzen sind. Die kleinen in der letzten Spalte angeführten Differenzen beweisen, dass die Abhängigkeit der elektrischen Kraft

$Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb.$

Temp. Grad	E_1	E_2	E_3	E_4	E beob.	E ber.	Δ
520	0,277	0,279	0,275	0,274	0,276	0,276	0,000
530	0,276	0,279	0,274	0,274	0,275	0,275	0,000
540	0,275	0,277	0,273	0,273	0,274	0,274	0,000
550	0,274	0,276	0,271	0,272	0,273	0,273	0,000
560	0,273	0,275	0,270	0,272	0,272	0,272	0,000
570	0,272	0,274	0,269	0,271	0,272	0,272	0,000
580	0,271	0,273	0,268	0,270	0,271	0,271	0,000
590	0,270	0,272	0,267	0,269	0,270	0,270	0,000
600	0,269	0,271	0,266	0,268	0,269	0,269	0,000
610	0,269	0,271	0,265	0,267	0,268	0,268	0,000
620	0,269	0,269	0,264	0,266	0,267	0,267	0,000
630	0,267	0,267	0,263	0,264	0,266	0,266	0,000
640	0,267	0,266	0,262	0,263	0,264	0,265	− 0,001
650	0,267	0,266	0,262	0,260	0,263	0,264	− 0,001
660	0,264	0,265	0,262	0,260	0,263	0,263	0,000
670	0,263	0,265	0,262	0,260	0,262	0,262	0,000
680	0,262	0,265	0,262	0,260	0,262	0,261	+ 0,001
						Mittlerer Fehler ± 0,001	

dieser Kette von der Temperatur durch eine lineare Funktion dargestellt werden kann, und zwar berechnet sich der Temperaturkoëffizient zu

$$\frac{dE}{dE} = \frac{0{,}2763 - 0{,}2657}{-110} = -0{,}000096,$$

und daher

$$E_{t>520} = 0{,}276 - 0{,}000096\ (t - 520^0).$$

Vergleicht man diese Daniellkette mit den Einzelkombinationen, so ergibt sich folgende Rechnung:

Für die Kette $Zn \mid Zn\,Cl_2 \mid Cl_2$ ist (siehe Kapitel: „Freie Energie")

$$E'_t = 1{,}595 - 0{,}00075\ (t - 520^0),$$

für die Kette $Pb \mid Pb\,Cl_2 \mid Cl_2$ ist (siehe Kapitel: „Freie Energie")

$$E''_t = 1{,}274 - 0{,}000584\ (t - 520^0),$$

die Differenz beider demnach

$$(E' - E'')_t = 0{,}321 - 0{,}000167\ (t - 520^0),$$

während für die Daniellkette gefunden wurde

$$E_t = 0{,}2763 - 0{,}000096\ (t - 520^0).$$

Der Unterschied beträgt

$$\Delta = 0{,}045 - 0{,}000073\ (t - 520^0);$$

derselbe nimmt also mit steigender Temperatur ab und beträgt

bei	520°	0,045 Volt,
„	550°	0,043 „
„	600°	0,041 „
„	650°	0,038 „
„	700°	0,034 „

Die Kette $Zn \mid ZnCl_2 \mid AgCl \mid Ag$. Die Versuchsanordnung bei der Messung dieser Kette war folgende: Als Behälter für das Zinkchlorid diente ein dem Porzellanrohr gleichgeformtes, aber um 1 cm engeres Rohr aus schwer schmelzbarem Glas. Der Zinkregulus wurde in einem Lochröhrchen mit enger Öffnung eingetaucht, das Silberchlorid in einem U-Röhrchen mit fein ausgezogenem kurzen Schenkel. Um die Temperatur an allen Stellen der Schmelze gleich zu erhalten, wurde das Glasrohr nicht direkt im Ofen erhitzt, sondern in das Porzellanrohr, welches als Badflüssigkeit das früher beschriebene Gemisch von Kaliumchlorid und Lithiumchlorid sowie einen Rührer enthielt, gesteckt. Als eine Elektrode diente ein Silberdraht, als andere eine bis fast ans Ende durch ein übergeschobenes Glasrohr solierte Kohle. Die folgende Fig. 27 zeigt diese Anordnung.

Bei diesen Versuchen wurde stets Zinkchlorid, welches nach dem Verfahren von R. Lorenz und H. Schultze behandelt worden war (siehe Teil II, S. 136), verwendet; es schmolz vollkommen klar und ohne Blasenbildung, reagierte aber, weil es anstatt Wasser Salzsäure enthielt, mit dem Zink. Deshalb zeigten sich zu Beginn der Messungen stets starke Schwankungen der Galvanometerausschläge, welche nach ungefähr $^1/_2$ Stunde aufhörten. Bei einigen Messungen wurde auch elektrolytisch von Salzsäure befreites Zinkchlorid verwendet, das natürlich mit dem Zinkregulus nicht mehr reagierte. Da manchmal eine Messung auf 4 bis 6 Stunden ausgedehnt wurde und zu Ende jener Zeit noch gleiche Werte für die elektromotorische Kraft der Kette erhalten wurden, so beweist dies, dass die Dauer des Versuches nicht störend auf die Kette gewirkt hatte. Wenn nach Beendigung der Messung das U-Röhrchen mit dem Silberchlorid aus der Schmelze gehoben wurde, war das Niveau des Silberchlorids im kurzen Schenkel etwas gesunken, doch war die Berührungsfläche mit dem Zinkchlorid stets sehr scharf. Das Zinkchlorid im weiten Glasrohr wurde immer durch Lösen in angesäuertem Wasser untersucht und zeigte vollkommene Löslichkeit oder nur einen geringen Rückstand von Chlorsilber. Wenn so die scharfe Trennungsfläche zwischen beiden Salzen und die Übereinstimmung der nachträglich gewonnenen elektromotorischen Kraft der Kette mit den zuerst gewonnenen die Vermeidung der Diffusion bewiesen hatte, und Thermoströme durch wiederholtes Rühren der Badschmelze ausgeschlossen waren, wenn endlich durch Verwendung von selbst dargestellten Präparaten, deren Reinheit und Gleichmässigkeit für jeden Versuch gewährleistet war, auch die letzte Möglichkeit einer Störung ausgeschlossen war, so schien es gerechtfertigt, vollkommen übereinstimmende Resultate zu erwarten. Dennoch zeigten sich Abweichungen bis 0,06 Volt Maximum. Es wurde daher aus fünf Messreihen nach der gewöhnlichen Methode das Mittel berechnet. Die Mittelwertskurve zeigt in diesem Falle bis 600° einen geraden Verlauf, krümmt sich dann aber etwas nach unten. Da hier eine einseitige Krümmung vorliegt, so wurde von dem Ersatz der Kurve durch eine Gerade Abstand genommen. Die nachfolgende Tabelle gibt die Werte der elektromotorischen Kraft und ihre Temperaturkoëffizienten (siehe auch Kurventafel S. 124).

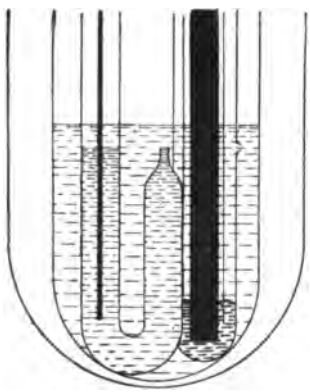


Fig. 27.

$Zn \mid Zn Cl_2 \mid Ag Cl \mid Ag.$ →

Temperatur Grad	E. K.	$\frac{dE}{dT}$
520	0,496	
530	0,489	0,00075
540	0,481	0,00075
550	0,473	0,00084
560	0,464	0,00085
570	0,455	0,0009
580	0,446	0,0009
590	0,437	0,0011
600	0,427	0,0011
610	0,416	0,0011
620	0,405	0,0012
630	0,393	0,0011
640	0,382	0,0011
650	0,371	0,0011
660	0,360	0,0011
670	0,349	0,0010
680	0,339	

(Siehe Kurventafel S. 124.)

Aus der Formel für die Einzelkombination $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$ $E_t = 1{,}662 - 0{,}00075\,(t - 430^0)$ (siehe Kapitel „Freie Energie"), und den Werten der Kette $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$ ergeben sich die in der folgenden Tabelle unter $E_1 - E_2$ verzeichneten elektromotorischen Kräfte, welchen die elektromotorischen Kräfte der Daniellkette $Zn \mid Zn Cl_2 \mid Ag Cl \mid Ag$ gegenübergestellt sind.

Temperatur Grad	$E_1 - E_2$	E (Kette)	ε
520	0,700	0,496	0,204
530	0,695	0,489	0,206
540	0,690	0,481	0,209
550	0,685	0,473	0,212
560	0,681	0,464	0,217
570	0,676	0,455	0,229
580	0,673	0,446	0,227
590	0,668	0,437	0,231
600	0,663	0,427	0,236
610	0,660	0,416	0,244
620	0,656	0,405	0,251
630	0,652	0,393	0,259
640	0,648	0,382	0,266
650	0,642	0,371	0,271
660	0,637	0,360	0,277

Auch aus den vorstehend beschriebenen Untersuchungen geht hervor, dass die elektromotorische Kraft der Daniellkette nicht gleich der

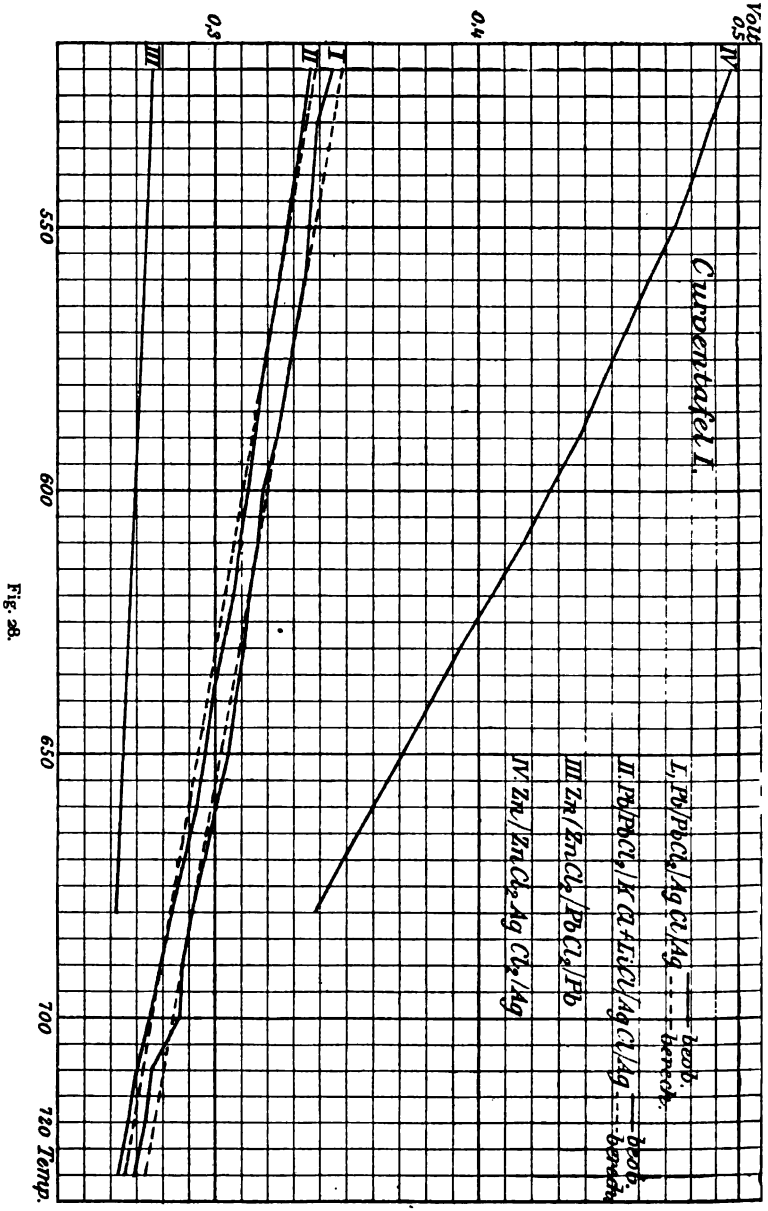


Fig. 28.

Differenz der Einzelkombinationen ist. Immerhin ist auch hier die Abweichung nicht bedeutend. Die hier besprochenen Messungen sind in der vorstehenden Kurventafel zusammengestellt.

An die Messungen von geschmolzenen Ketten vom Typus des Daniellelementes lassen sich natürlich eine Reihe von theoretischen Betrachtungen anknüpfen. Da dieselben jedoch noch zu keinem greifbaren Resultat geführt haben, sei von der Wiedergabe der hierher gehörigen Vermutungen und Betrachtungen abgesehen. Sie finden sich an folgenden Stellen: R. Lorenz („Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 19, S. 283 [1899]; Bd. 22, S. 241 [1899]); R. Lorenz und R. Suchy (R. Suchy l. c.); vergl. ferner: G. Bodländer („Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 32, S. 235 [1902]); R. Lorenz („Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 32, S. 239 [1902]). Es wird übrigens in dem Schlusskapitel dieses Buches (siehe „Ionentheorie") auf einiges Diesbezügliche näher eingegangen, worauf hier verwiesen sei.

V. Buscemi („Nuovo Cimento", Ser. V, Bd. 1, S. 201 [1902]) bestimmte, ohne die einschlägige Literatur auf dem Gebiete der geschmolzenen Salze genügend zu berücksichtigen, die elektromotorische Kraft folgender Ketten:

$Zn \mid ZnCl_2 \mid SnCl_2 \mid Sn$. Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist von der Temperatur unabhängig, zwischen 350 und 330° schwankt sie nur zwischen 0,355 und 0,360 Volt. Nach der Erstarrung der Schmelzen bleibt die elektromotorische Kraft der Kette ungefähr dieselbe.

$Hg \mid HgCl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn$. Die elektromotorische Kraft der Kette erhöht sich von 0,627 auf 0,740 Volt, während die Temperatur von 265 auf 315° steigt.

Buscemi mass auch die Kette $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cu$, doch sei davon abgesehen, die Resultate für eine derartige Kette hier mitzuteilen.

4. Konzentrationsketten.

Pyrochemische Konzentrationsketten wurden zuerst im Laboratorium von Th. W. Richards durch Cl. M. Gordon („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 28, S. 302 [1899]) gemessen. Er benutzte hierzu Silberelektroden, welche in geschmolzene Gemenge mit wechselndem Gehalt an Silbersalzen eintauchten. Die meisten der gemessenen Zellen waren Silberkonzentrationsketten vom Typus:

$$Ag \left| \begin{array}{c} x_1\, AgNO_3 \\ \text{in} \\ y_1\, KNO_3 + y_1\, NaNO_3 \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} x_2\, AgNO_3 \\ \text{in} \\ y_2\, KNO_3 + y_2\, NaNO_3 \end{array} \right| Ag$$

Das Gemenge von Kalium und Natriumnitrat wurde verwendet, um die Ketten bei möglichst niederer Temperatur untersuchen zu

können. Die Messungen wurden in einem Dampfbad von konstanter Temperatur ausgeführt. Fig. 29 stellt die Versuchsanordnung dar.

Das Rohr D, welches den Dampf enthält, besteht aus einem dünnwandigen Glaszylinder von etwa 5 cm Durchmesser. Es ist an seinem unteren Ende mit Hilfe eines Verschlusses W von Quecksilber oder Woodschem Metall mit dem gusseisernen Kasten J verbunden, auf welchen direkt die Flamme a einwirkt. In dem Dampfmantel befindet sich das grosse Reagenzglas C, welches etwa 25 cm in den Dampf hineinragt. Soweit die obere Öffnung des Rohres D nicht vom Reagenzrohr C eingenommen wird, ist sie mit dem Asbestschirm B_1 bedeckt. Dieser Verschluss gestattet dem Dampf, bis nach oben zu gelangen, ohne allzu rasch in den äusseren Raum durchzudringen. In dem Rohre C befindet sich die zu messende Kette. Sie besteht aus den Silberelektroden E_1 und E_2 in den Rohren A_1 und A_2, welche die beiden verschieden konzentrierten Lösungen von Silbernitrat enthalten. Der Kontakt wird durch die Lösung S hergestellt. Die kapillar ausgezogenen Enden der Röhren A_1 und A_2 wurden unter die Oberfläche der verbindenden Flüssigkeit nur während der Messungen getaucht. Um Luftströmungen zu vermeiden, wurde das obere Ende des Rohres C mit einem Asbestschirm bedeckt, welcher Öffnungen für die Röhren A und das Thermometer T hat. Die Heizung wurde von einem dreifachen Bunsenbrenner geliefert. Hierbei wurde ein Gasdruckregulator eingeschaltet. Das obere Ende des sich kondensierenden Heizdampfes war während der Versuche scharf markiert und wurde konstant etwa 18 cm über dem unteren Ende des Rohres C gehalten. Bei dieser Einrichtung konnte keine Temperaturdifferenz zwischen dem unteren und oberen Teil der Flüssigkeit S bemerkt werden. Die Zellen wurden bei zwei Temperaturen untersucht: den Siedepunkten von Diphenylamin und Chinolin. Die Temperatur wurde an einem Quecksilberthermometer, das sich in der Zelle befand, abgelesen. Das Quecksilberthermometer wurde vorher geeicht. Um die Gefahr der Konzentrationsänderung in der nächsten Umgebung der Elektroden zu vermeiden, wurde den Rohren A die in der Fig. 29 angedeutete Gestalt gegeben. Durch Luftbläschen, welche in den Röhrchen zurückbleiben und festhaften,

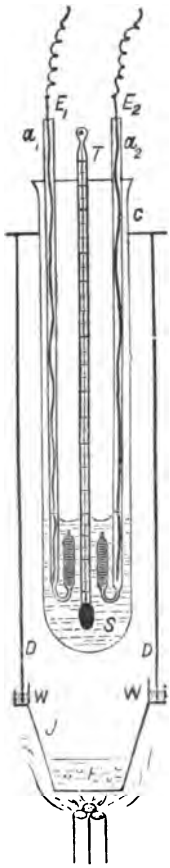


Fig. 29.

können Störungen in den Messresultaten entstehen. Um dies zu vermeiden, müssen die Röhrchen stets in gefülltem Zustande in das Rohr *C* eingeführt werden. Die Lösung *S*, welche dazu dient, die beiden verschieden konzentrierten Silberlösungen miteinander zu verbinden, bestand aus gleichen Teilen Kalium- und Natriumnitrat mit ein wenig Silbernitrat. Bei den Ketten mit kleiner Konzentration enthielt die verbindende Flüssigkeit den gleichen Prozentsatz Silbernitrat, wie die verdünnteren Lösungen in den Röhren *A*. Es wurde experimentell gefunden, dass die Konzentration des Silbernitrats in der verbindenden Flüssigkeit keinen Einfluss auf das Messresultat ausübt. Bei den konzentrierten Ketten war diese Lösung etwa zehnprozentig an Silbernitrat. Die angewendeten Konzentrationen an Silbernitrat variierten von 0,001 des gesamten Gewichtes bis zu reinem Silbernitrat. Durch Abwägen und Schmelzen wurden grössere Portionen fünf- bis zehnprozentiger Lösung bereitet, aus welchen die anderen Lösungen durch Verdünnen hergestellt wurden. Die Bestimmung der molekularen Konzentration geschah in der Weise, dass die spezifischen Gewichte von verschiedenen Mischungen bestimmt wurden. Dies wurde bei der Temperatur des Chinolinbades vorgenommen. Da die Ausdehnungskoëffizienten dieser Salze, die von Poincaré bestimmt wurden, sehr klein sind, so können die Konzentrationen in dem Diphenylamindampf als dieselben angesehen werden. Um die spezifischen Gewichte zu erhalten, wurden Röhren von etwa 0,5 cm innerem Durchmesser ein paar Centimeter über dem unteren geschlossenen Ende noch mehr verengt und im Chinolinbade bis zu einer Marke, die sich auf dem engen Teil der Röhre befindet, gefüllt. Nach dem Abkühlen wurden die Röhren am markierten Punkt abgebrochen und gewogen. Ihre Volumina wurden hierauf durch Wägen mit Wasser bestimmt, wobei eine Korrektur wegen der Ausdehnung des Glases angebracht wurde. Die gemessenen spezifischen Gewichte und die sich daraus ergebenden Molekularkonzentrationen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Gewichtsprozente	Spez. Gew.	g-mol. $AgNO_3$ im Liter.
0,1	1,84	0,0108
1,0	—	0,11 (geschätzt)
10	2,02	1,16
50	2,61	7,68
100	3,82	22,5

Als Elektroden dienten Drähte aus reinem Silber. Durch Versuche wurde festgestellt, dass die Beschaffenheit der Oberfläche keinen Einfluss auf das Messresultat ausübt. Die Messung der

Potentialdifferenz geschah nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode unter Verwendung eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument. Auf Elektrizitätsleitung des Glases während der Versuche ist Rücksicht genommen.

Die Versuchsresultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Prozent $AgNO_3$		Elektromotorische Kraft $t = 234^0$		$t = 298^0$	
Lösung I	Lösung II	ber.	beob.	ber.	beob.
1	0,1	0,101	0,100	0,114	0,110
10	1	0,102	0,100	0,115	0,112
50	10	0,082	0,071	0,093	0,080
100	50	0,045	0,039	0,051	0,045

Die Berechnung der elektromotorischen Kraft geschah nach der Formel von Nernst über Konzentrationsketten.

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_2}{C_1}.$$

Wie man sieht, stimmen die berechneten und beobachteten Werte bei den verdünnteren Lösungen überein, während sie bei den konzentrierten voneinander abweichen. Richards und Gordon schlossen aus diesen Beobachtungen, dass die verdünnteren geschmolzenen Lösungen ähnlich wie die verdünnten wässerigen Lösungen, vollständig dissociiert seien, während in den konzentrierteren Lösungen eine Abweichung von der Formel von Nernst dadurch hervorgebracht werde, dass die Lösungen nicht mehr völlig dissociiert seien. Richards und Gordon glaubten auf diese Weise, nämlich aus der Abweichung von der Nernstschen Formel geradezu ein Mittel zu besitzen, um den Dissociationsgrad des geschmolzenen Silbernitrats berechnen zu können. Näheres über diese Frage siehe im Schlusskapitel dieses Buches (siehe Kapitel „Ionentheorie“).

R. Lorenz und R. Suchy (R. Suchy, „Zeitschr. f. anorgan. Chemie“, Bd. 22, S. 152 [1901]) bestimmten Chlorsilberkonzentrationsketten auf einem etwas anderen Wege, wobei sie die gleiche Schlussweise wie die soeben erwähnte von Richards und Gordon anwendeten.

Lorenz und Suchy gingen von folgender Betrachtung aus: Misst man Ketten, welche nach dem Typus $Pb \mid PbCl_2 \mid MX \mid M$ zusammengesetzt sind und sich nur durch die Konzentration des Metallhalogenides MX voneinander unterscheiden, so kommt die Differenz je zweier solcher Kombinationen einer Konzentrationskette des Salzes MX gleich, wie folgende unter der Voraussetzung der

Gültigkeit der Nernstschen Formel gegebene Ableitung zeigt. Die elektromotorische Kraft obiger Kette ist:

$$E_1 = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{Pb}}{p_{Pb}} - \frac{RT}{n} \ln \frac{P_m}{p_{m_1}},$$

die einer anderen mit der Konzentration c_2 des Salzes MX:

$$E_2 = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{Pb}}{p_{Pb}} - \frac{RT}{n} \ln \frac{P_m}{p_{m_2}}.$$

Ihre Differenz beträgt: $E_1 - E_2 = \frac{RT}{n} \ln \frac{p_{m_1}}{p_{m_2}} = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2}$,

wenn c_1 und c_2 die Ionenkonzentrationen des Metalles M in zwei verschiedenen Lösungen bezeichnen; dieser Ausdruck ist aber nichts anderes als die Formel der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette:

$$M \mid MX \mid MX \mid M.$$
$$c_2 \quad \longrightarrow \quad c_1$$

Es wurden solche Ketten mit Lösungen von Silberchlorid in Lithiumchlorid-Kaliumchlorid gemessen. Die Konzentrationen wurden durch Bestimmung der spezifischen Gewichte dieser Mischungen im geschmolzenen Zustande ermittelt. Die Messungen erfolgten in derselben Weise wie bei den von Lorenz und Suchy beschriebenen Daniellketten (siehe S. 114); das Blei mit dem Bleichlorid wurde in einem Lochrohr in die geschmolzene Chlorsilberlösung getaucht, der Silberstab befand sich ebenfalls in einem Lochrohr, um ihn vor etwa herausdiffundiertem Bleichlorid zu schützen. Dass zu diesen Ketten als konstanter Bestandteil Blei und Bleichlorid verwendet wurden, ist in der Eigenschaft letzteren Salzes, im geschmolzenen Zustand sich nur schwierig mit anderen geschmolzenen Salzen zu vermischen, begründet. Dank dieses Verhaltens waren denn auch die Ausschläge im Galvanometer sehr konstant, und die Übereinstimmung verschiedener Messreihen eine sehr befriedigende. In folgender Tabelle sind die Werte der elektromotorischen Kraft einer Kette mit 1,858-normal Silberchloridlösung verzeichnet.

$Pb \mid PbCl_2 \mid$ 1,858 n. $AgCl \mid Ag.$

Temperatur Grad	E. M. K.	$\frac{dE}{dT}$	Temperatur Grad	E. M. K.	$\frac{dE}{dT}$
525	0,182		610	0,118	
530	0,179	0,00074	620	0,108	0,00010
540	0,171	0,00008	630	0,098	0,00010
550	0,164	0,00007	640	0,089	0,00009
560	0,156	0,00008	650	0,079	0,00010
570	0,149	0,00007	660	0,069	0,00010
580	0,142	0,00007	670	0,059	0,00010
590	0,135	0,00007	680	0,052	0,00007
600	0,127	0,00008			

In ganz derselben Weise wurde eine Kette mit einer 0,035 n. Silberchloridlösung gemessen; die Werte ihrer elektromotorischen Kraft gibt die nächste Tabelle.

$Pb \mid PbCl_2 \mid$ 0,035 n. $AgCl \mid Ag$.

Temperatur Grad	E. M. K.	$\frac{dE}{dT}$	Temperatur Grad	E. M. K.	$\frac{dE}{dT}$
460	+ 0,051		560	— 0,048	
470	+ 0,042	— 0,0009	570	— 0,059	+ 0,0011
480	+ 0,033	— 0,0009	580	— 0,070	+ 0,0011
490	+ 0,024	— 0,0009	590	— 0,077	+ 0,0007
500	+ 0,016	— 0,0008	600	— 0,087	+ 0,0010
510	+ 0,008	— 0,0008	610	— 0,097	+ 0,0010
520	— 0,004	± 0,0012	620	— 0,111	+ 0,0014
530	— 0,014	+ 0,0010	630	— 0,125	+ 0,0014
540	— 0,025	+ 0,0011	640	— 0,139	+ 0,0014
550	— 0,036	+ 0,0011			

Das positive Zeichen bedeutet, dass der positive Strom in der Kette vom Blei zum Silber geht, das negative die umgekehrte Stromrichtung. Wie man aus den Tabellen ersieht, sind die elektromotorischen Kräfte dieser Ketten gegenüber der elektromotorischen Kraft der Kette mit unverdünntem Chlorsilber bedeutend erniedrigt, wie sich dies aus der Formel ergibt und auch dem Verhalten von Daniellketten mit wässerigen Lösungen entspricht. Interessant ist die Tatsache der Umkehrung des Daniell-Elementes bei Temperatursteigerung.

5. Thermoelektromotorische Kräfte.

H. Becquerel beobachtete mittels eines sehr empfindlichen Goldblattelektroskopes, dass, wenn Platindrähte von ungleicher Temperatur durch heisses Glas getrennt sind, freie Elektrizitäten auftreten, sobald der eine mit dem Boden, der andere mit dem Elektroskop verbunden ist. Der Entdeckung der Erregung thermoelektrischer Ströme zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen scheint Th. Andrews zuzukommen. (Über die Erregung thermoelektrischer Ströme zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 41, S. 164 [1837]; „Philosoph. Mag.“ [III], Bd. 10, S. 433 [1837]). Die Faradaysche Entdeckung des Leitvermögens geschmolzener Salze (siehe Teil II, S. 175) liessen Andrews vermuten, dass ähnliche Ströme wie die von Seebeck entdeckten thermoelektrischen erzeugt werden möchten, wenn man diese Salze mit Metallen in Berührung bringt. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass zwei gleiche Platindrähte (wie sie zu Lötrohrversuchen gebraucht werden) mit einem Galvanometer verbunden werden, dann auf dem Ende

eines der beiden Platindrähte ein Boraxkügelchen in der Weingeistflamme aufgeschmolzen und hierauf der zweite Draht, stärker erhitzt als der erste, in Berührung mit dem geschmolzenen Kügelchen gebracht wurde. Sogleich wurde die Nadel des Galvanometers mit grosser Heftigkeit bis an das Ende der Skala getrieben. Die Richtung des Stromes ging vom heisseren Platindraht durch das geschmolzene Salz zum kälteren. Ein bleibender elektrischer Strom in derselben Richtung wurde erhalten, wenn man die Kugel zwischen beiden Drähten schmolz und die Weingeistflamme so anbrachte, dass die Drähte an den Berührungspunkten mit dem Salze ungleiche Temperaturen erhielten. Mit kohlensaurem Natron, statt Borax, wurden ähnliche, aber kräftigere Ströme erhalten. Andrews schaltete dann eine Reihe derartiger Elemente hintereinander, um sich zu überzeugen, dass die erhaltene Elektrizität im stande sei, elektrolytische Wirkungen auszuüben. Er konnte dieselben in der Tat erhalten. Er überzeugte sich ferner, dass die angewendeten Platindrähte nach längerem Gebrauch keinerlei chemische Veränderung erfahren hatten, dass mithin die Wirkung eine thermische gewesen war. Ähnliche Resultate wurden erhalten bei Anwendung anderer geschmolzener Salze zwischen den Platinelektroden, z. B. mit Kaliumchlorid, Kaliumjodid, schwefelsaurem Natron, Strontiumchlorid u. s. w. Bei Ersetzung der Platindrähte durch Palladiumdrähte wurden ähnliche Resultate erhalten. Andrews untersuchte noch den Fall, dass statt des einen der beiden Platindrähte andere Metalle angewendet wurden, wobei aber, wie Andrews bemerkt, wegen der Oxydierbarkeit der Metalle zuweilen Komplikationen auftraten. Wenn Platin durch die geschmolzene Perle hindurch mit Palladium, Gold oder Silber verbunden wurde, so ging der Strom immer von Platin durch das geschmolzene Salz, vorausgesetzt, dass das Platin die höhere Temperatur hatte. Wenn Platin von höherer Temperatur Kupfer gegenüber gestellt wurde, so ging der Strom durch das Salz zum Kupfer ebenso bei Eisen, bei welchem man jedoch durch Anwendung einer reduzierenden Flamme chemische Aktionen vermeiden muss. Ebenso geht der Strom vom heisseren Platin durch das Salz zu Antimon, Blei, Zink und Zinn. Des weiteren beobachtete Andrews die Tatsache, dass eine vollkommene Schmelzung des zwischen den Metallen vorhandenen Salzes nicht erforderlich sei. Schon ehe das Salz wirklich geschmolzen ist, werden elektrische Ströme erhalten. Ein kleiner Platinlöffel wurde zum Teil mit geschmolzenem Natriumkarbonat gefüllt und mit sorgfältiger Vermeidung der metallischen Berührung das Ende eines dicken Metalldrahtes in das geschmolzene

Salz getaucht. Nachdem das Salz erkaltet war, wurden Draht und Löffel mit dem Galvanometer verbunden. Als der Löffel an seinem Boden durch eine sehr kleine Weingeistflamme vorsichtig erhitzt wurde, entstand ein Strom vom Löffel zum Draht, bezw. vom heisseren Metall zum kälteren. Bei Steigerung der Hitze am Boden des Löffels bis zur teilweisen Schmelzung des Salzes (so dass der Teil mit dem kälteren Draht noch starr war) wurde ein kräftiger Strom erhalten, der vom Draht zum Löffel ging, d. h. vom kalten Metall zum heissen. Als die Temperatur des Löffels noch mehr gesteigert wurde, ging der Strom wieder umgekehrt. Andrews bemerkt, dass nach einer langen und mühsamen Untersuchung seine Bemühungen zur Entdeckung der wesentlichsten Bedingungen, auf welchen die Richtung dieser Ströme beruht, vollständig gescheitert seien. Zum Schlusse seiner Arbeit führt Andrews einige Versuche mit Glas zwischen dem warmen und dem kalten Drahte an, wobei ebenfalls Veränderungen in der Richtung des Stromes eintreten. Wenn z. B. ein Platindraht mit einer dünnen Glasschicht überzogen wird und ein anderer Draht von höherer Temperatur mit dem Glase in Berührung gebracht wird, ging der Strom von dem kalten Metall durch das Glas zu dem heissen. Wenn eine dickere Glasschicht eingeschaltet wird, ging der Strom zuerst von dem heissen Draht in den kalten, allein bei Steigerung der Temperatur wurde ein Strom in entgegengesetzter Richtung erhalten. Derartige Thermoströme können auch erhalten werden, wenn man gewisse Mineralien (Glimmer und Stilbit) zwischen ungleich erhitzte Drähte einschaltet.

Buff („Ann. d. Chemie“, Bd. 90, S. 276 [1854]) untersuchte die thermoelektrische Wirkung des erhitzten Glases im Anschluss an die von ihm untersuchte elektrolytische Leitfähigkeit desselben (siehe Teil II, S. 230 und Teil III, S. 2). In ein auf beiden Seiten offenes Glasrohr, gerade oder gebogen und von beliebiger Weite, wurden zwei Platindrähte eingeschoben, so dass sie im mittleren Teil des Rohres in etwa vier Linien Abstand voneinander die Glaswand berührten. Es wurde hierauf mittels der Spiritusflamme möglichst die eine der beiden Verbindungsstellen erwärmt. Es entstand ein deutlich wahrnehmbarer Thermostrom. Auch wenn beide Drähte ganz in die Glasmasse eingeschmolzen waren, bleibt, wie Le Reux („Compt. rend.“, Bd. 37, S. 500), zuerst gezeigt hat, die Richtung des Stromes von denselben Bedingungen wie vorher abhängig. Silberdraht zeigte dasselbe Verhalten wie Platin, ebenso Kupfer, Eisen, Zink.

Hankel nahm („Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 103, S. 612 [1858]) die Versuche von Andrews wieder auf. Die verschiedenen Salze wurden in einem Platintiegel geschmolzen und von oben her ein Platin-, Gold- oder Silberdraht in die geschmolzene Masse eingetaucht. So vorgerichtet, wurde das ganze System erkalten gelassen. Um den Kontakt mit dem Tiegel herzustellen, stand er in einem Drahtgeflecht aus Platin, das mit dem einen Ende des Galvanometers in Verbindung stand. Er fand nun, dass, wenn die im Tiegel erstarrte Salzmasse langsam erwärmt wird, der Strom bei eintretender Leitung von dem heisseren Tiegel durch die Salzmasse zu dem noch kalten Draht geht. Wenn aber die Salzmasse an den Tiegelwänden schmilzt, so entsteht ein Strom, welcher von dem Draht zum Tiegel geht, bezw. der zunächst den ersten Strom schwächt. Ist die Salzmasse ganz geschmolzen, so geht dann der Strom wieder vom Tiegel zum Draht. Bei der Abkühlung folgen sich alle Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge. Die elektromotorische Kraft des umgekehrten Stromes muss wohl ihre Ursache in Thermoströmen zwischen der noch kalten und warmen Salzmasse haben, die zum Vorschein kommen, sobald auch die kälteren Teile der Salzmasse zu leiten beginnen.

Gladstone und Tribe („Philosoph. Magazine“ [5], Bd. 11, S. 508 [1881]) beobachteten, dass sich beim Eintauchen zweier Silberstäbe in geschmolzenes Silberchlorid unter Umständen auf dem einen der beiden Kristalle von metallischem Silber niederschlagen. Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man auch beim Eintauchen eines Kupferstreifens in geschmolzenes Kupferchlorid. Die Ursache fanden Gladstone und Tribe in der ungleichmässigen Verteilung der Wärme im geschmolzenen Salze und die damit verbundene Entwicklung von Thermoströmen. Sie konnten nachweisen, dass, wenn man zwei Silberstäbe in geschmolzenes Silberchlorid stellt, Potentialdifferenzen bis zu 0,02 Volt auftreten. Der Strom geht in der Richtung des warmen Silbers durch die Schmelze zum kalten, so dass auf diesem Silber niedergeschlagen wird.

Dass auch bei festen erhitzten Salzen derartige thermoelektromotorische Kräfte auftreten, wurde von Chaperon („Compt. rend.“, Bd. 102, S. 860 [1886]) nachgewiesen. Die untersuchten verschiedenen chemischen Verbindungen wurden zwischen eine von kaltem Wasser durchflossene Röhre von dünnem Silberblech und die Wand eines mit einer schmelzbaren Legierung gefüllten eisernen Tiegels gebracht und das Ganze, wenn erforderlich, zusammengepresst. Untersucht wurden: AgJ, ZnS, SnS, PbS, Ag_2S, Fe_2O_3 zwischen

den Temperaturen 20 bis 400°. Die Temperaturkurven der elektromotorischen Kräfte sind meist kontinuierlich und regelmässig, nur für die Silberverbindungen zeigen sie einen plötzlichen Sprung.

L. Poincaré („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 21, S. 338 [1890]) bestimmte die thermoelektromotorischen Kräfte, welche beim Eintauchen zweier gleicher Elektroden von ungleicher Temperatur in das gleiche geschmolzene Salz entstehen. Um die elektromotorische Kraft zu messen, diente die Kompensationsmethode von Poggendorff. Als Nullinstrument diente ein Lippmannsches Kapillarelektrometer. Der thermoelektrische Apparat war folgendermassen zusammengesetzt (siehe Fig. 30).

Zwei kleine Tondiaphragmen V und V' sind mit geschmolzenem Salz gefüllt und befinden sich in einem Bade aus demselben ge-

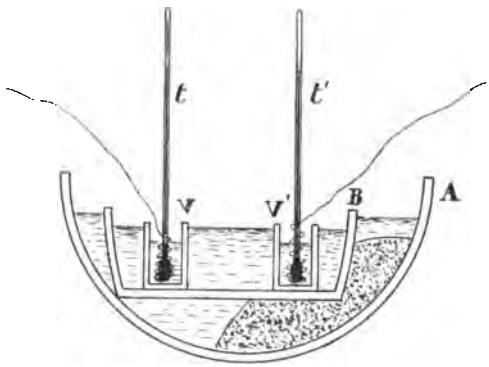


Fig. 30.

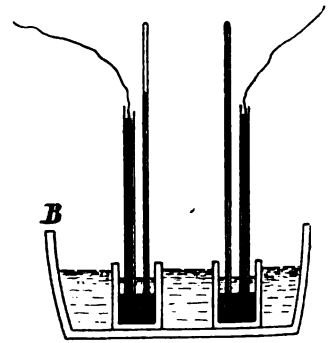


Fig. 31.

schmolzenen Salze. Zwei Drähte aus demselben Metall sind um die Thermometerkugeln zweier Quecksilberthermometer befestigt, t und t', und tauchen mit diesen in ein Diaphragma ein. Das so vorgerichtete System wird in einem Gefäss A erwärmt, in welchem sich einerseits Sand, anderseits ein geschmolzenes Salz befindet. Man kann so Temperaturunterschiede bis zu 50° C. hervorrufen. Wenn die thermoelektromotorische Kraft mit einem geschmolzenen Metall bestimmt werden soll, wird folgender Apparat angewendet (Fig. 31).

Die beiden Diaphragmen enthalten in diesem Falle das geschmolzene Metall auf ihrem Boden. Über ihnen befindet sich das geschmolzene Salz. Die Thermometer zeigen in diesem Falle die Temperatur der Berührungsfläche zwischen geschmolzenem Metall und geschmolzenem Salz an. Als Elektroden dienen zwei Röhren, die mit dem gleichen Metall gefüllt sind und die in das geschmolzene Metall eintauchen und aus demselben herausragen. In diesen Röhren

ist das Metall oben erstarrt, unten flüssig. Die Messungen wurden ausgeführt mit Metallen in Schmelzen ihrer eigenen Salze. Vor jedem Versuche muss man sich überzeugen, dass bei gleicher Temperatur der Elektroden keine elektromotorische Kraft vorhanden sei.

Folgende Tabelle wurde mit Silber in geschmolzenem Silbernitrat erhalten:

t'	t''	$t' - t''$	$E \cdot 10^5$ Volt	$\frac{E}{t' - t''} \cdot 10^5$
280	230	+ 50	— 1350	27
290	247	+ 43	— 1118	26
300	260	+ 40	— 1120	28
300	283	+ 17	— 459	27
280	290	— 10	+ 300	28
225	240	— 15	+ 435	29
200	240	— 40	+ 1160	29
200	250	— 50	+ 1250	25
290	290	0	0	—
330	330	0	0	—

Die gebildete thermoelektromotorische Kraft ist proportional der Temperaturdifferenz und hängt ab von der Höhe der Temperatur. Der Strom geht im Elektrolyten vom warmen zum kalten Metall.

Die elektromotorische Kraft des Elementes lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$E = + 0{,}00027 \cdot t \text{ (Volt)}.$$

Das Element Zink in geschmolzenem Zinkchlorid ergibt die thermoelektromotorische Kraft in umgekehrter Richtung; der Strom geht in diesem Falle im Elektrolyten von dem kalten zum warmen Metalle. Die elektromotorische Kraft des Elementes ist gegeben durch die Formel:

$$E = - 0{,}00013 \cdot t \text{ (Volt)}.$$

Für das Element Zinn in Zinnchlorür ergibt sich in gleicher Weise:

$$E = + 0{,}000028 \cdot t \text{ (Volt)}.$$

Die Beobachtungen lassen sich auch fortsetzen, wenn das eine der beiden Salze bereits erstarrt ist. Poincaré untersuchte auch noch die thermoelektromotorischen Kräfte von Silber in verschiedenen Mischungen von Natriumnitrat mit Silbernitrat, um die Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis zu erhalten. Bestimmt man den Temperaturkoëffizienten einer solchen Thermokette, so kann man nach der bekannten Thomsonschen Formel

$$P = - \frac{T}{J} \frac{d\varepsilon}{dT}$$

die Peltiersche Wärme P berechnen (J ist das mechanische Wärmeäquivalent). Poincaré identifiziert diese Peltiersche Wärme mit der gebundenen von Helmholtzschen Wärme, indem er jene gleich dem Unterschiede zwischen der chemischen und der Voltaschen Wärme setzt. Er meint, dass nur in solchen Fällen die elektromotorische Kraft konstant sein wird, wo der Betätigung der Kette keine Änderung der spezifischen Wärme des betreffenden chemischen Systems eintreten wird. Wo hingegen beim Durchgang des Stromes die spezifische Wärme des Systemes sich ändern wird, da wird der Peltiereffekt auftreten und zwischen der elektrischen Energie und Wärmetönung wird keine Äquivalenz bestehen. Diese Annahme beweist Poincaré folgendermassen:

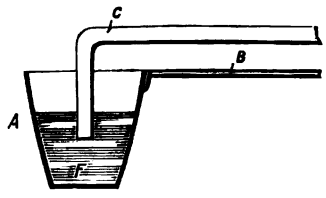


Fig. 32.

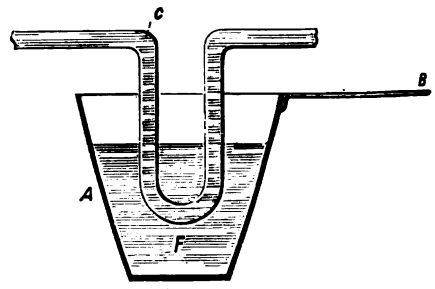


Fig. 33.

Er beobachtete, dass die Thermoketten:

$$Zn \mid Zn\,Cl_2 \mid Zn \qquad Sn \mid Sn\,Cl_2 \mid Sn$$

geschm. und geschm.

$t_1 > t_2$ $\qquad$ $t_1 > t_2$

ausserordentlich kleine und fast gleiche elektromotorische Kräfte besitzen. Poincaré schliesst daraus, dass die Daniellkette, konstruiert aus diesen Metallen und ihren Salzen, eine konstante elektromotorische Kraft besitzen muss. Die elektromotorische Kraft der Kette $Zn \mid Zn\,Cl_2 \mid Sn\,Cl_2 \mid Sn$ wurde gemessen und zu 0,355 Volt gefunden, wenn beide Salze flüssig waren, und zu 0,370 Volt, wenn beide Salze erstarrt waren. Also zwischen 250° und 350° ist die elektromotorische Kraft dieser Kette konstant. Sie berechnet sich aus der Wärmetönung zu 0,363 Volt. In der Tat ändert sich die spezifische Wärme des Systemes bei Stromdurchgang fast gar nicht.

Eine weitere ausführliche Arbeit über thermoelektromotorische Kräfte zwischen geschmolzenen Salzen und Metallen rührt von Th. Andrews her („Industries and Iron", Bd. 20, S. 502 [1896]; „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 3, S. 117 [1896]). Die für die Versuche benutzten Apparate sind in den Fig. 32 und 33 dargestellt.

Ein grosser Platintiegel *A*, an welchem der Platindraht *B* befestigt ist, diente als Schmelzgefäss für das Salz *F*, in welches der Kupferdraht *C* eintauchte. Bei einigen Versuchen wurde der Kupferdraht durch einen Zink- oder Eisenstab gleichen Durchmessers ersetzt oder auch ein kupfernes oder eisernes Wasserleitungsrohr angewendet (siehe Fig. 33). Bei den meisten Salzen fanden Stromrichtungswechsel im Laufe der Zeit oder bei Anwendung verschiedener

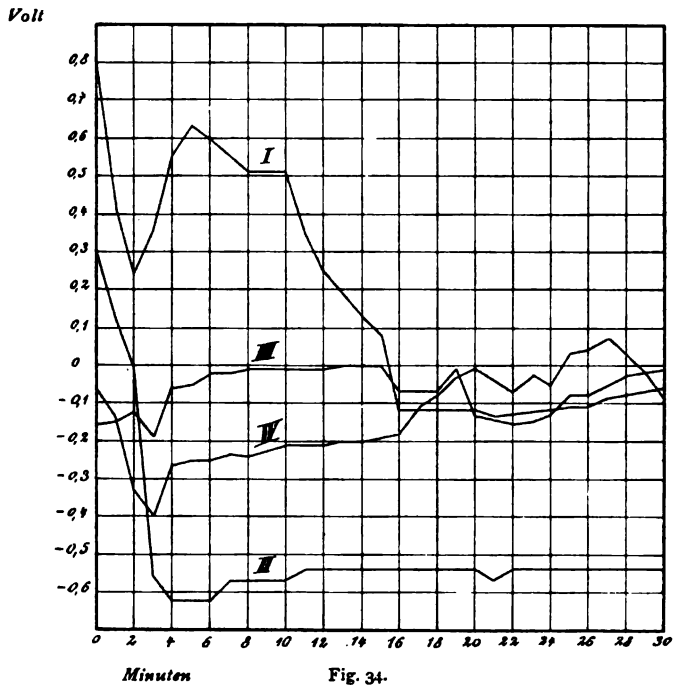


Fig. 34.

Minuten = die seit Beginn des Versuches verflossene Zeit.
Kurven: *I* Geschmolzene und wieder erstarrte Pottasche, auf Platin und Kupfer bei 695° C. wirkend. *II* Geschmolzenes Chlorkalium, auf Platin und Kupfer bei 811° C. wirkend. *III* Geschmolzener Salpeter, auf Platin und Kupfer bei 630° C. wirkend. *IV* Geschmolzenes Kaliumchlorat, auf Platin und Kupfer bei 392° C. wirkend.

Temperaturen statt, wie dies ja schon früher beobachtet wurde (siehe S. 132 und 133). Von den Resultaten sind einige in vorstehender Kurventafel wiedergegeben (siehe Fig. 34). Die Kurven zeigen, dass die Veränderungen, welche die elektromotorischen Kräfte in geschmolzenen Salzen zeigen, bei hohen und konstanten Temperaturen oft recht bedeutend sind. Die Metalle wechseln zuweilen sogar ihren Platz in der Spannungsreihe. Es müssen sich hier offenbar elektrolytische Potentiale über die thermoelektrischen superponieren.

V. Bucsemi („Nuovo Cimento" [5], Bd. 1 [1901]) wiederholte die Versuche von Poincaré. Er tauchte zwei Zinkelektroden in die

Arme eines V-Rohres, das mit geschmolzenem $ZnCl_2$ gefüllt war, und bestimmte, welche Spannungen sich ergeben, wenn zwischen den beiden Armen eine Temperaturdifferenz besteht. Es ergab sich:

$$E = 0{,}000151 \cdot t \text{ Volt.}$$

6. Legierungspotentiale gegenüber geschmolzenen Salzen.

Ketten vom Typus des Daniell-Elementes, in denen aber an der einen Elektrode Legierungspotentiale zur Wirksamkeit kommen, wurden von R. Lorenz und W. Reinders (W. Reinders „Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 25, S. 126 [1900]) zusammengestellt und gemessen. Es kamen zur Anwendung: Geschmolzenes Blei und Zink (und deren Mischungen) in geschmolzenem Zinkchlorid und Bleichlorid und deren Mischungen. Die Untersuchungen beschränkten sich wesentlich auf die Temperatur von 515°. Die beiden Metalle sind bei dieser Temperatur geschmolzen, aber nicht in jedem Verhältnis mischbar. Sie bilden zwei Schichten, deren Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen durch die Untersuchungen von Spring und Romanoff („Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 13, S. 34 [1897]) bekannt geworden sind. Bei 515° enthält die Bleischicht 11 Prozent *Zn*, die Zinkschicht 3 Prozent *Pb*. R. Lorenz und W. Reinders bestimmten zunächst durch Schüttelversuche die Gleichgewichte zwischen *Pb*, *Zn*, $PbCl_2$ und $ZnCl_2$ bei 515°. Ein System von zwei Metallen mit ihren Salzen derselben Säure ist aufzufassen als ein System dreier Komponenten: die zwei Metalle und der gemeinschaftliche Säurerest. Bestehen diese drei Komponenten in zwei Phasen (geschmolzenem Metall und geschmolzenem Salz), dann wird bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die Zusammensetzung der Metallphase durch die Zusammensetzung der Salzschmelze eindeutig bestimmt sein. Ändert sich die Zusammensetzung der geschmolzenen Salzmischung, dann wird sich auch die Zusammensetzung des geschmolzenen Metalles ändern, und bleiben die beiden Phasen homogen, so wird sich, wenn man die Zusammensetzung der Schmelze kontinuierlich variiert von reinem $M_1 S$ (M Metall, S Säurerest) bis zu reinem $M_2 S$, die Zusammensetzung des Metalles auch kontinuierlich ändern von reinem M_1 bis zu reinem M_2. Tritt aber eine dritte Phase auf, indem sich das Metall in zwei Schichten trennt, dann ist, bei konstantem Druck und Temperatur, das Gleichgewicht nonvariant geworden, und die drei Phasen haben nur eine unveränderliche Zusammensetzung.

In Fig. 35 ist nach Bakhuis Roozeboom („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 8, S. 521 [1891]) der Zusammenhang der Zusammensetzungen beider Phasen dargestellt in einem Rechteck, wo auf der horizontalen Achse der Gehalt an $PbCl_2$ in der Schmelze auf der vertikalen Achse der Gehalt an Pb in dem Metall aufgetragen wird. Ein Punkt P auf der Kurve CD sagt, dass neben einer Schmelze mit Ap^1 Prozent $PbCl_2$, das geschmolzene Metall mit Ap_2 Prozent Pb stabil ist. Ein Punkt auf der Kurve AB gibt den Bleigehalt an, welcher in geschmolzenem Zink unter einer Schmelze mit dem angegeben $PbCl_2$-Gehalt beständig ist. Die Punkte C und B stellen die Zusammensetzung der zwei Metallschichten dar, welche sich bei der Versuchstemperatur bilden, also bei 515° B = Zink mit 3 Prozent Pb, C = Pb mit 11 Prozent Zn; während der noch unbekannte $PbCl_2$-Gehalt der Schmelze, welcher damit in Gleichgewicht ist, durch den Abszissenwert angegeben wird.

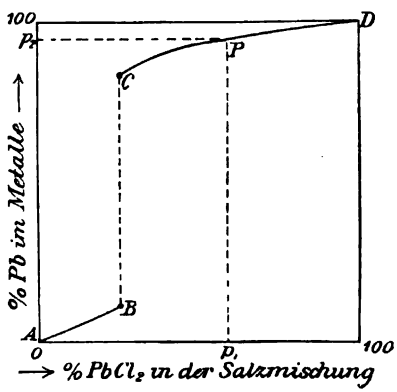


Fig. 35.

Die Versuche, dieses Gleichgewicht zu bestimmen, wurden folgendermassen ausgeführt: Das $ZnCl_2$-Präparat von Merck wurde mit HCl eingedampft, geschmolzen und schliesslich im V-Rohr so lange elektrolysiert, bis keine Gasentwicklung an der Kathode mehr stattfand (siehe hierüber Teil I, S. 135). Das also entwässerte $ZnCl_2$ wurde jetzt in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas von 20 bis 25 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser gegossen und dieses sofort mit einem Kautschukstopfen geschlossen. Das Rohr war zuvor leer gewogen worden, wurde jetzt mit dem $ZnCl_2$ wieder gewogen und dann, als eine bekannte Quantität $PbCl_2$ und Metall zugefügt war, zugeschmolzen.

Der Schüttelapparat, worin es jetzt auf 515° erhitzt werden sollte, war folgenderweise konstruiert (siehe Fig. 36). Ein eisernes Rohr von 2 bis 3 mm Wandstärke, 3 cm Durchmesser und 25 cm Länge, an den Enden durch zwei Schrauben geschlossen, wurde an diesen Schrauben in die Mitte einer Büchse aus Eisenblech, 7 bis 8 cm breit und hoch und 25 cm lang, gehängt. Diese Büchse ruhte mit vier Füssen in zwei Schlitten, in denen sie mittels eines Rotationsapparates mit Exzentrik und Kurbelstange in der Richtung ihrer Längsachse hin- und herbewegt werden konnte. Sie war an der

Unterseite offen, und das Rohr wurde von da von der Flamme dreier Bunsenbrenner erhitzt, welche wegen des geringen Zuges nach oben eine Art Flammenbad bildeten. Hierdurch waren auch die Luftströme rings um das Rohr ausgeschlossen, wodurch eine mehr gleichmässige Temperatur desselben erreicht wurde. Das Glasrohr mit der Salzmischung und dem Metalle wurde, umwickelt mit Asbestpapier, neben dem Pyrometerrohr in das eiserne Rohr des Schüttelapparates gebracht und die Erhitzung angefangen. Durch Regulierung der Flammen konnte die Temperatur innerhalb 5 bis 8 ° konstant gehalten werden. Nachdem das Metall mit der Salzmischung eine gewisse Zeit lang (bei den ersten Versuchen 5 bis 6 Stunden, bei den späteren Versuchen 36 Stunden) geschüttelt und erhitzt worden war, wurden die Flammen gelöscht, das Rohr vertikal gestellt, damit sich das Metall in einer Spitze ansammelte, schnell geöffnet, das Glasrohr

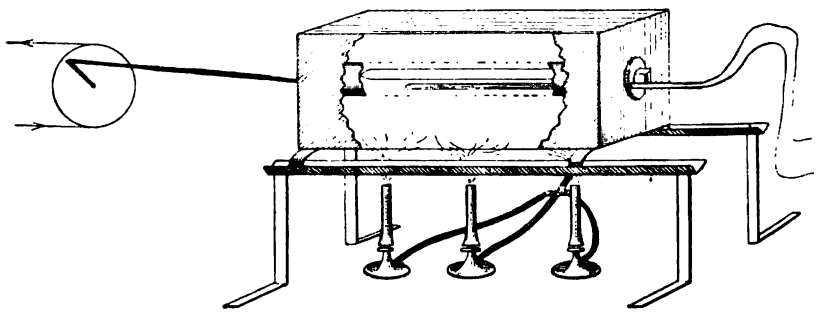


Fig. 36.

herausgenommen und an der Luft abgekühlt. In 3 bis 4 Minuten war alles erstarrt. Nach völliger Abkühlung wurde das Rohr zerschlagen, der Regulus gereinigt, gewogen und alsdann analysiert. Da die totale Quantität *Pb*, *Zn* und *Cl* bekannt war, konnte aus der Wägung des Regulus allein schon die Zusammensetzung von Metall und Salz berechnet werden. Die Analyse des Regulus gibt aber grössere Genauigkeit. Hieraus kann dann die Zusammensetzung der Schmelze berechnet werden. Das Metall, das bei diesen Versuchen angewendet wurde, war vorher durch Elektrolyse aus reinem $ZnCl_2$ und $PbCl_2$ gewonnen. Nebenstehende Tabelle gibt die Resultate.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, verläuft die ganze Gleichgewichtslinie bei diesem System fast ganz an den Koordinaten. Sie würde bei Einzeichnung in Fig. 35 fast der Linie A, p_2, 100, D entsprechen. Die Linie CB von Fig. 35 soll nach den Versuchen 1 und 4, wo zwei Reguli sich gebildet haben müssen, bei 0,2 Prozent $PbCl_2$ liegen. Aus den Versuchen 6 bis 8, welche später angestellt sind

Nr. des Versuchs	Versuchsdauer	Total eingewogen	Gewicht des Regulus	Prozent *Pb* in dem Regulus		Prozent $PbCl_2$ in der Schmelze
				aus Gew. Reg. berechnet	aus Analyse gefunden	
1	5 Std.	29,57 g $ZnCl_2$ 0,880 „ $PbCl_2$ 0,2776 „ Zn	0,6946	88,2	89,1	0,2
2	5 „	28,40 „ $ZnCl_2$ 2,47 „ $PbCl_2$ 0,3183 „ Zn	0,9988	99,5	100	3,9
3	6 „	33,08 „ $ZnCl_2$ 1,563 „ $PbCl_2$ 0,2591 „ Zn	0,8148	99,7	99,6	1,4
4	5 „	32,73 „ $ZnCl_2$ 0,973 „ $PbCl_2$ 0,4516 „ Zn	0,9085	73,6	74,3	0,20
5	5 „	28,68 „ $ZnCl_2$ 5,981 „ $PbCl_2$ 1,3951 „ Zn	4,350	99,3	99,1	0,65
6	6 „	30,01 „ $ZnCl_2$ 7,6090 „ Pb	7,5632	99,7	99,8	0,30
7	36 „	28,96 „ $ZnCl_2$ 2,3450 „ Pb	2,3271	99,7	99,6	0,15
8	36 „	45,67 „ $ZnCl_2$ 5,0640 „ Pb	5,0340	99,73	99,7	0,13

und wo anstatt von *Zn* von reinem *Pb* ausgegangen wurde, geht aber hervor, dass diese Zahl noch etwas zu gross ist. Wahrscheinlich ist der richtige Wert ungefähr 0,1 Prozent $PbCl_2$. Mit einer Salzmischung, welche mehr als 0,1 Prozent $PbCl_2$ enthält, kann nur ein Regulus, der hauptsächlich aus *Pb* besteht, dauernd koëxistieren, und bei 4 Prozent $PbCl_2$ ist der Gehalt an *Zn* bereits so gering, dass es nicht mehr in dem Metalle nachgewiesen werden konnte. Die Kurve *CD* fällt hier praktisch mit der Achse zusammen. Von der Kurve *AB* (Fig. 35), welche die Schmelzen andeutet, mit denen der Zinkregulus beständig ist, wurden keine Punkte bestimmt. Der Gehalt an $PbCl_2$ in dieser Schmelze ist zu klein, um ihn mit einiger Genauigkeit bestimmen zu können. Der Grund für die Verschiebung des Gleichgewichtes ganz nahe an die Achsen ist vielleicht in dem grossen Unterschied zwischen den Lösungsdrucken beider Metalle zu finden. Die Punkte der Kurve *CD*, in den Versuchen 1 bis 5 bestimmt, fallen nicht ganz zusammen mit den Werten, welche die Versuche 6 bis 8 gegeben haben. In jenen wurde ausgegangen von *Zn* und $PbCl_2$, in diesen von *Pb* und $ZnCl_2$. Die richtigen Werte müssen innerhalb dieser beiden Grenzen liegen.

Nachdem durch die Schüttelversuche nachgewiesen worden war, dass neben jeder Salzmischung nur eine bestimmte Metallflüssigkeit bestehen kann und nachdem die Zusammensetzung dieser koëxistierenden Phase bestimmt worden war, wurde dazu übergegangen, die elektromotorische Kraft dieser Mischungen zu bestimmen. Wie der ganze Zustand beider koëxistierender Phasen bei gegebener Temperatur und Druck durch die Zusammensetzung einer dieser Phasen bestimmt ist, so ist auch der Potentialsprung, welcher auf deren Trennungsebene auftritt, bestimmt. Ändert sich die Zusammensetzung der Phasen, so wird auch dieser sich ändern. Wären nun beide Salze und beide Metalle in jedem Verhältnis mischbar, so würde, wenn man die Zusammensetzung des Elektrolytes kontinuierlich von 100 Prozent $M_1 Z$ bis zu 100 Prozent $M_2 Z$ ändert und dementsprechend die des Metalles von 100 Prozent M_1 bis zu 100 Prozent M_2, dieser Potentialsprung sich auch kontinuierlich ändern von dem zwischen M_1 und $M_1 Z$ bis zu dem zwischen M_2 und $M_2 Z$. Ist aber die Mischbarkeit der beiden Salze oder die der beiden Metalle beschränkt, so wird die Änderung des Potentials nicht kontinuierlich sein. Zeigt, wie in unserem Fall, die Mischungsreihe der Metalle eine Lücke, so wird, wenn der Elektrolyt die Zusammensetzung erreicht, wobei er mit den beiden Metallreguli in Gleichgewicht ist, der Potentialsprung zwischen dem Elektrolyten und dem ersten Regulus gleich sein demjenigen zwischen dem Elektrolyten und dem zweiten Regulus. Wäre dies nicht der Fall, dann müsste die Kette: erster Regulus | Elektrolyt | zweiter Regulus einen in sich geschlossenen Strom bilden und der eine Regulus auf Kosten des anderen gelöst werden, was der Annahme des Gleichgewichtes widerspricht. Die Kurve, welche die Änderung des Potentialsprunges Elektrolyt | erster Regulus mit der Zusammensetzung des Elektrolytes darstellt, schneidet in diesem Punkte die Kurve, welche die Änderung des Potentialsprunges Elektrolyt | zweiter Regulus angibt. Wie werden diese Kurven bei *Zn* und *Pb* mit $Zn\,Cl_2$ und $Pb\,Cl_2$ aussehen? Wie gefunden, bleibt, wenn man zu dem Bleichlorid Zinkchlorid zufügt, bis zu 96 Prozent $Zn\,Cl_2$ das koëxistierende Metall analytisch reines Blei. In der Formel von Nernst,

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p},$$

welche die Abhängigkeit des Potentialsprunges π vom elektrolytischen Lösungsdruck P und dem osmotischen Drucke p der Metallionen im Elektrolyten angibt, bleibt deshalb P konstant und wird p durch Beimischung von $Zn\,Cl_2$ kleiner. Die Potentialdifferenz $Pb \mid Pb\,Cl_2$

steigt deshalb durch Zufügung von $Zn\,Cl_2$. Ausgehend von reinem Zn und $Zn\,Cl_2$ wird aber durch eine kleine Beimischung von $Pb\,Cl_2$ im Elektrolyten (0,1 Prozent $Pb\,Cl_2$) die Konzentration des Bleies in dem Metalle schon ziemlich gross (3 Prozent); p wird deshalb weniger geändert sein als P, und der Faktor $\ln \frac{P}{p}$ wird abnehmen. Das Potential $Zn \mid Zn\,Cl_2$ wird sinken durch Zumischung von $Pb\,Cl_2$.

Nun ist weiter das Potential $Zn \mid Zn\,Cl_2$ grösser als dasjenige von $Pb \mid Pb\,Cl_2$. Stellen wir es als Funktion der Zusammensetzung des Elektrolyten dar, indem wir auf einer vertikalen Achse die Potentiale, auf der horizontalen Achse die Zusammensetzung des Elektrolyts angeben, dann bekommen wir Fig. 37. Das Potential $Zn \mid Zn\,Cl_2$ ist angedeutet durch A, das Potential $Pb \mid Pb\,Cl_2$ durch B. Ein Punkt der Kurve AC stellt die Zusammensetzung einer Schmelze dar, welche mit einer Metallphase der Kurve AD in Gleichgewicht ist. Die Zusammensetzung dieser Metallphase findet man, indem man aus dem Punkte von AC eine Horizontale zieht. Der Potentialsprung, welcher an der Trennungsebene dieser zwei Phasen herrscht, wird angegeben durch die Ordinate. dieser Punkte. So gibt auch eine Horizontale zwischen den Kurven CB und EB die Zusammensetzung zweier anderer koëxistierender Salz- und Metallmischungen und die zugehörige Ordinate den herrschenden Potentialsprung. Auf der Kurve AD sind Metallreguli mit viel Zink, auf der Kurve EB Metallreguli mit vielem Blei. C, D und E geben die drei koëxistierenden Phasen an: Elektrolyt, erster Regulus mit viel Zn, zweiter Regulus mit viel Pb.

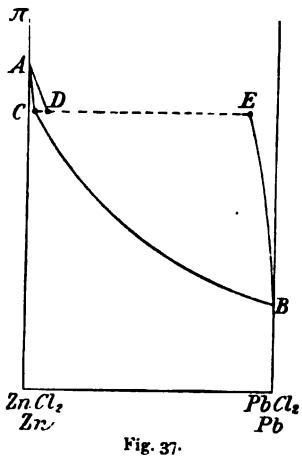


Fig. 37.

Die Potentiale der verschiedenen koëxistierenden Phasen wurden in der Weise bestimmt, dass aus diesem gegen die Elektrode $Pb \mid Pb\,Cl_2$ ein Daniell-Element kombiniert wurde, in welchem letztere gleich Null gesetzt ist.

Die Ketten werden von der Form

$$\text{Mischung} \left\{ \frac{Zn}{Pb} \right\} \Big| \text{ Mischung} \left\{ \frac{Zn\,Cl_2}{Pb\,Cl_2} \right\} \Big| \; Pb\,Cl_2 \mid Pb,$$

zusammengestellt, wobei in die erste Hälfte stets zwei koëxistierende Phasen gestellt werden.

In einem 3 cm weiten und 25 cm hohen, unten rund geschlossenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glas (siehe Fig. 38) befanden sich zwei Röhren, in denen die beiden Elektroden mit zugehörigem Elektrolyten gebracht waren, und ein Zwischenelektrolyt, welcher die beiden Elektrodenräume trennte. Diese Röhren aus schwer schmelzbarem Glase, 26 cm lang und mit einem inneren Durchmesser von ungefähr 0,9 cm, waren unten geschlossen und 3 bis 4 cm von diesem Ende war eine kleine Öffnung (1 mm im Durchmesser) eingeblasen. Unten befand sich das geschmolzene Metall, darüber die einige Centimeter hohe Schicht des geschmolzenen Elektrolyts, welcher durch die Seitenöffnung mit dem Zwischenelektrolyten in Verbindung stand. Der Kontakt der Elektrode mit der Drahtleitung des Messapparates wurde durch einen dünnen Kohlenstab hergestellt, der in das Metall eintauchte und von dem Elektrolyten durch ein ihn umschliessendes Glasröhrchen getrennt war, das ebenfalls bis in das Metall eintauchte. Bei der Füllung wurde, um Oxydation des Metalles und deshalb Verunreinigung des Elektrolyten vorzubeugen, zuerst der Elektrolyt geschmolzen und nachher das blanke Metall eingeworfen, so dass es von der Luft abgeschlossen schmolz. Dann wurde das vorerhitzte Glasröhrchen und der ausgeglühte Kohlenstab eingetaucht und der also präparierte Elektrodenraum mit der Elektrode in das Zwischenbad gebracht. Man muss sehr darauf achten, dass die Metallschicht, ungefähr 1 cm hoch, das Glasrohr gut umschliesst, so dass der Kohlenstab nicht in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten steht:

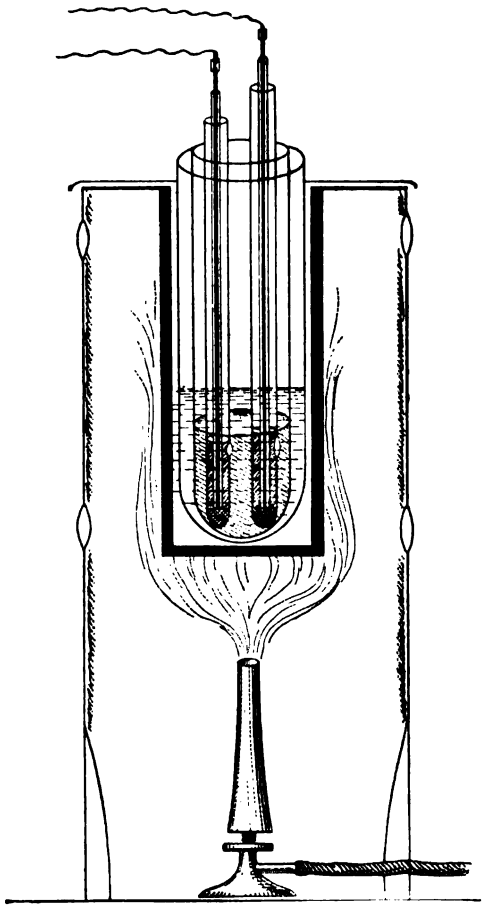


Fig. 38.

denn wenn das der Fall ist, wird die elektromotorische Kraft schwankend. Die Füllung des einen Rohres mit Pb und $PbCl_2$ konnte ohne weiteres durch Erhitzung über der freien Flamme geschehen. Bei dem anderen Rohre mussten aber wegen der grossen Hygroskopizität des Zinkchlorids und der Schwierigkeiten, eine homogene Mischung herzustellen, besondere Vorsichtsmassregeln ergriffen werden. Zuerst wurde eine grössere Quantität der Mischung durch Zusammenschmelzen und Schütteln von abgewogenen Mengen $PbCl_2$ und $ZnCl_2$ in einem etwa 1,5 cm breiten Rohr hergestellt. Alsdann wurde das vorgewärmte Elektrodenrohr in diese Schmelze gebracht und mittels schwachen Ansaugens am offenen Ende die Füllung durch die Seitenöffnung bewerkstelligt. Dann wurden die abgewogenen Quantitäten Pb und Zn eingeschmolzen, die ausgeglühte Kohleelektrode und das Glasröhrchen hineingebracht und, wenn alles in Ordnung war, das Ganze schnell aus der Schmelze genommen und in das Zwischenelektrolytenbad gestellt. Das verwendete $ZnCl_2$ war wie oben (siehe S. 139) erwähnt dargestellt und wurde aus einem langen Rohr, in das er nach der Elektrolyse umgegossen worden war und aufbewahrt wurde, teilweise ausgeschmolzen und in das Mischungsrohr übergegossen. Bei verschiedenen Versuchen kam auf solche Weise dasselbe Präparat in Anwendung. Bedenkt man die Schwierigkeit, ein schönes $ZnCl_2$-Präparat herzustellen, so ist dieser Umstand ein grosser Vorteil für die Vergleichbarkeit der Resultate. Als Zwischenelektrolyt wurde $ZnCl_2$ gewählt. $PbCl_2$ ist unzweckmässig, denn es würde wegen der grösseren Schwere in das $ZnCl_2$ einsinken und dadurch die Zusammensetzung des Elektrolyten im Elektrodenraum sehr ändern. Der Heizapparat bestand aus einem zylinderförmigen, gusseisernen Tiegel von 1,3 cm Wandstärke, 20 cm Länge und 5,5 cm innerem Durchmesser (siehe Fig. 38). Er wurde durch die Flamme eines Teklubrenners erhitzt und hing mit vier Stiften auf einem Cylinder aus Eisenblech, innerhalb mit Asbestkarton bekleidet. Dieser Zylinder, oben geschlossen und mit einigen Seitenöffnungen für den Luftzug versehen, war zugleich der äussere Mantel des Ofens und das Gerüst, auf dem er ruhte. Der gusseiserne Tiegel dient wegen seiner grossen Wärmekapazität als Reservoir, das die Schwankungen der Temperatur kompensiert. In seiner Mitte stand ein mit Asbestpapier umwickeltes, 5 cm weites Porzellanrohr mit geschmolzenem Bleichlorid, dessen Temperatur durch einen Rührer sehr gleichmässig gemacht wurde. In diesem Bade wurde die Zelle erhitzt. Die Temperatur, gemessen mittels des Le Chatelier-Pyrometers, dessen Lötstelle geschützt von einem Glasrohr neben den

Elektroden in das Zinkchlorid tauchte, blieb in diesem Ofen sehr schön konstant und konnte mit der Flamme bequem reguliert werden.

Gewöhnlich wurden die Versuche in der Weise angestellt: die Temperatur wurde zuerst bei ungefähr 515° einige Zeit (20 Minuten) konstant gehalten, dann gesteigert, dann auf dieser Höhe ebenfalls einige Zeit konstant gehalten, dann wurde sie wieder auf 515° vermindert und hier abermals konstant gehalten. Die elektromotorischen Kräfte der Ketten erwiesen sich von sehr grosser Konstanz.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle vereinigt.

Nr.	Kette	Temperatur	E. M. K.	E. M. K. bei 515°
1	$Pb \mid \begin{matrix}89{,}7\ ZnCl_2\\10{,}3\ PbCl_2\end{matrix} \mid PbCl_2 \mid Pb$	520°	0,063	0,063
2	$\begin{matrix}99{,}9\ Pb\\0{,}12\ Zn\end{matrix} \mid \begin{matrix}99{,}16\ ZnCl_2\\0{,}84\ PbCl_2\end{matrix} \mid PbCl_2 \mid Pb$	520°	0,110	0,110
3	$\begin{matrix}99{,}7\ Pb\\0{,}30\ Zn\end{matrix} \mid \begin{matrix}99{,}41\ ZnCl_2\\0{,}59\ PbCl_2\end{matrix} \mid PbCl_2 \mid Pb$	518° 538°	0,185 0,180	0,185
4	$\begin{matrix}99{,}65\ Pb\\0{,}35\ Zn\end{matrix} \mid \begin{matrix}99{,}79\ ZnCl_2\\0{,}21\ PbCl_2\end{matrix} \mid PbCl_2 \mid Pb$	516° 540°	0,204 0,198	0,204
5	$\begin{matrix}89{,}36\ Pb\\10{,}64\ Zn\end{matrix} \mid \begin{matrix}99{,}9\ ZnCl_2\\0{,}1\ PbCl_2\end{matrix} \mid PbCl_2 \mid Pb$	514° 542°	0,277 0,273	0,277
6	$\begin{matrix}3{,}16\ Pb\\96{,}83\ Zn\end{matrix} \mid \begin{matrix}99{,}9\ ZnCl_2\\0{,}1\ PbCl_2\end{matrix} \mid PbCl_2 \mid Pb$	517° 549°	0,278 0,274	0,278
7	$Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$	513° 540° 583°	0,2826 0,279 0,2735	0,283

Der gemischte Elektrolyt in dem Versuch 6 war von derselben Schmelze genommen wie der im Versuch 5. Diese beiden Versuche sind deshalb nur darin unterschieden, dass der Metallregulus, welcher als Elektrode funktioniert, im Versuch 5 Blei, gesättigt mit Zink, war, im Versuch 6, Zink, gesättigt mit Blei. **Die elektromotorische Kraft ist in beiden Versuchen vollkommen dieselbe.** Die Notwendigkeit hiervon wurde schon auf S. 143 betont. Ihr Wert 0,277 gibt die Ordinate der Linie CDE (Fig. 37, S. 143) $C = ZnCl_2$ mit 0,1 Prozent $PbCl_2$, $D = Zn$ mit 3,2 Prozent Pb, $E = Pb$ mit 10,6 Prozent Zn.

Betrachtet man auch die anderen Zahlen, dann sieht man, wie, ausgehend von Pb und $PbCl_2$, durch Hinzufügung von Zink die elektromotorische Kraft fortwährend steigt, bis der Regulus 11 Prozent Zn und der Elektrolyt 99,9 Prozent $ZnCl_2$ enthält. Weitere Hinzufügung von Zink würde nur die Bildung eines zweiten Regulus mit 97 Prozent Zink neben dem ersten zur Folge haben, aber weder die

Zusammensetzung des Elektrolyten, noch die elektromotorische Kraft der Zelle erleidet einige Änderung. Erst wenn so viel Zink zugefügt ist, dass der ganze erste Regulus im zweiten gelöst ist, kann die elektromotorische Kraft wieder steigen, bis man reines Zink und Zinkchlorid hat. Die Natur der Fig. 37 (S. 143) wird deshalb durch diese Zahlen vollkommen bestätigt. Nach Mass gezeichnet, verläuft aber wieder ein grosser Teil der Kuren CB und BE sehr nahe den Achsen entlang. Aus diesen Kurven kann man die Bedingungen für die Elektrolyse von Mischungen von Bleichlorid und Zinkchlorid ableiten (siehe hierüber im Kapitel „Zersetzungsspannungen").

7. Das Brennstoffelement mit geschmolzenen Elektrolyten.

Das Brennstoffelement mit geschmolzenen Elektrolyten scheint auf einen Versuch A. C. Becquerels zurückzugehen („Traité d'Electricité et de Magnetisme" par A. et E. Becquerel, Paris 1855, Bd. I, S. 183). Er verband ein Eisenstück und ein Kohlestück mit den Drahtenden eines Galvanometers und konstatierte das Auftreten eines Stromes, sobald die auf Rotglut erhitzte Kohle mit dem Eisen in Berührung gebracht wurde. Die Richtung des Stromes ging vom Eisen zur Kohle, und Becquerel spricht die Ansicht aus, dass hierbei ausser thermoelektrischen Vorgängen solche chemischer Art elektromotorisch wirksam seien. Ferner führte Becquerel folgenden Versuch aus. An die eine Klemme eines Galvanometers wird vermittelst eines Drahtes ein Platintiegel angeschlossen, in welchem sich geschmolzener Salpeter oder Pottasche befinden. Mit der anderen Galvanometerklemme verbindet man ein Stück Retortenkohle, das an einem seiner Enden glühend gemacht wurde. Sobald man das geschmolzene Salz eintaucht, erhält man einen kräftigen Strom, so dass die Kohle elektronegativ, der geschmolzene Salpeter elektropositiv ist. Die Ursache dieser Stromentwicklung ist nach Becquerel die lebhafte Verbrennung der Kohle auf Kosten des Sauerstoffs des schmelzflüssigen Salzes.

Gore wies 1864 ebenfalls darauf hin („Philosoph. Mag." [4], Bd. 27, S. 644 [1864]), dass es wünschenswert wäre, aus der Verbrennung von Koks oder Gaskohle eine billige Elektrizitätsquelle zu erhalten. Er stellte zahlreiche Versuche über das elektrische Verhalten von Metallen in geschmolzenen Salzen an und fand als elektronegativste Körper Platin, Gold, Kohle und Silber, als elektropositive Magnesium, Aluminium und Zink. Kohle zeigte sich elektro-

positiv gegenüber Eisen und Nickel in geschmolzenem Bleichromat, in einer Mischung von Soda und Kalk und in geschmolzenem Glase, doch war der auftretende Strom von sehr geringer elektromotorischer Kraft.

Im Jahre 1877 legte dann Jablochkoff der französischen Akademie der Wissenschaften einen Bericht über ein von ihm konstruiertes Brennstoffelement vor („Compt. rend.", Bd. 85, S. 1052 [1877]). Als Elektrolyt verwendet er geschmolzenes Kalium- oder Natriumnitrat. In diese Schmelze taucht er als unangreifbare Elektrode Platin, als angreifbare Elektrode aber gewöhnlichen Koks. Die Erfahrung zeigte ihm auch, dass man als unangreifbare Elektrode Eisen oder andere Metalle verwenden könne. Durch Hinzufügen von verschiedenen Metallsalzen zu dem Schmelzfluss könne man eine Veränderung der elektromotorischen Kraft des Elementes und auch der Verbrennungsgeschwindigkeit der Kohle erzielen. Das Metall aus diesen Salzen soll dann elektrolytisch auf die unzerstörbare Elektrode niedergeschlagen werden. Die elektromotorische Kraft solcher Elemente soll grösser sein als diejenige der Bunsenelemente. Um das Element in Tätigkeit zu setzen, sei es nicht notwendig, das Alkalinitrat von vornherein zu schmelzen; es genügt, ein Koksstück in Brand zu setzen und dasselbe mit dem Nitratpulver in Kontakt zu setzen. Die chemische Reaktion beginnt sofort, die hervorgebrachte Temperatur bringt das Salz ins Schmelzen und das Element sei gebrauchsfertig. Während der Tätigkeit des Elementes entwickelt sich Kohlendioxyd. Um dasselbe ebenfalls noch zu Energiezwecken ausnutzen zu können, hat Jablochkoff eine diesbezügliche Vorrichtung ausgesonnen. Mittels dieser Anordnung, so schliesst Jablochkoff, dient die direkte Verbrennung der Kohle zur Erzeugung eines elektrischen Stromes zur Abscheidung von Metallen und zur Erzeugung motorischer Kraft.

Diese Versuche wurden von Brard („Compt. rend.", Bd. 95, S. 890 [1882]) aufgenommen. Er stellt fest, dass, wenn man irgend ein rotglühendes Kohlenstück in geschmolzenen Salpeter eintaucht, ein Strom entsteht, dessen Richtung vom Nitrat zur Kohle geht. Ferner stellt er fest, dass die geschmolzenen Nitrate die Eigenschaft haben, an die mit ihnen in Berührung befindlichen Körper anzulaufen, d. h. über Gefässwandungen u. s. w. überzukriechen, und dass es ferner nicht notwendig sei, bei diesen Versuchen den Kohlenstab in das geschmolzene Nitrat einzutauchen. Es genüge, einen das geschmolzene Nitrat enthaltenden Tiegel auf glühende Kohlen zu setzen. Der zwischen Tiegel und Nitrat sich entwickelnde Strom

hat dann die Richtung vom Nitrat nach den Kohlen. Brard bringt die Wirkung dieses Elementes mit der eben erwähnten Eigenschaft der Nitrate, über die Tiegelwandungen überzukriechen, in Zusammenhang. Hierdurch bilde sich auf der Aussenseite des Tiegels im Kontakt mit den glühenden Kohlen eine dünne, sich stets aus dem Tiegelinhalt erneuernde Schicht von flüssigem Nitrat. Des weiteren stellt Brard fest, dass es nicht notwendig sei, den Tiegel mit den glühenden Kohlen in Verbindung zu bringen. Hängt man einen, geschmolzenes Nitrat enthaltenden Metalltiegel frei über ein Kohlenfeuer auf, so entwickelt sich ebenfalls ein Strom, dessen Richtung vom Salz nach der äusseren Wand des Tiegels geht. Der hierbei wahrnehmbare Strom sei schwächer als die sonst erhaltenen, doch könne man seine Wirkung verstärken, wenn man die äussere Seite des Tiegels mit Lampenruss oder Graphit bestreicht. Die beste Wirkung erhielt Brard bei folgender Anordnung. Die äussere Tiegelwand wird mit Asbestpapier umkleidet, hierauf folgt ein Anstrich aus Graphit, der mit einem grossmaschigen Drahtnetz umkleidet wird. Ein solches Element mit einem Bunsenbrenner erhitzt, entwickelte, sobald das Nitrat geschmolzen war, einen konstanten Strom von einigen Milliampere.

In einer weiteren Mitteilung („Compt. rend.", Bd. 95, S. 1158 [1882]) berichtet Brard dann über einen „elektrizitätserzeugenden Brennstoff" und über eine Heizvorrichtung, durch welche mit einem Brennstoffe Wärme und Elektrizität erzeugt werden könne. Er konstruiert eine „elektrizitätserzeugende Kerze" in folgender Weise. Melasse mit Kohlenstaub erhitzt, wird zusammen mit Metalldrähten in eine Form gepresst. Die herausragenden Drahtenden bilden die positive Elektrode. Der so geformte Stab wird zuerst mit Asbestpapier und dann mit Kupferdrähten umwickelt, welche die negative Elektrode bilden. Das Ganze wird durch Eintauchen in geschmolzenes Nitrat mit einer Schicht dieses Körpers überzogen. Sobald man nun die Kohle dieser „Kerze" glühend macht, entsteht ein Strom. Da die Kerze aber zu rasch verbrennt und abschmilzt, versuchte Brard die Wirkung zu verlangsamen, indem er dem Nitrat Asche, Karbonate u. s. w. beimengte. Eine zweite Konstruktion von Brard betrifft den „elektrizitätserzeugenden Brennstoff" oder das „Brikettelement". Es besteht aus einem gewöhnlichen Brikett, auf welchem ein Täfelchen eines Gemisches von Asche und Nitrat ruht. Dünnes Asbestpapier trennt das Täfelchen von der Kohle, beide Elektroden sind mit Metallklemmen versehen. Steckt man diese Vorrichtung ins Feuer, so wird die Kohle glühend, das Nitrat

schmilzt und es entsteht ein Strom, der im Beginne ziemlich schwach, langsam anwächst, bis er ein gewisses Maximum erreicht hat. Ein solches Brikett von 15 cm Länge, 3 cm Breite und Dicke, enthaltend 120 g Kohle, 35 g Kaliumnitrat, 65 g Asche, dauerte 2 Stunden an und gab während der Verbrennung einen Strom von 0,90 bis 1,2 Volt. Der Widerstand des Elementes betrug im kalten Zustande etwa 100000 Ohm, im erhitzten etwa 1 Ohm. Eine weitere Konstruktion Brards ist der „elektrizitätserzeugende Ofen". Derselbe besteht in folgender Anordnung. Über einem Feuer ist ein Hauptreservoir, in welchem das Nitrat in geschmolzenem Zustande erhalten wird. Die Flüssigkeit fliesst auf geneigte Roste herab, von denen jeder mit glühender Kohle beschickt ist, die so isoliert sind, dass die Verbrennung nur an dem Punkte stattfinden kann, wo das Nitrat herabfliesst. Auf jedem Roste befindet sich in der Kohle ein metallischer Leiter, welcher die positive Elektrode bildet. Die negative wird durch die Berührungsstelle zwischen Nitrat und Kohle, bezw. durch die Roste gebildet.

Farbingi und Farkas („Compt. rend.", Bd. 106, S. 1597 [1888]) konstruierten ebenfalls ein Brennstoffelement und wendeten hierbei anstatt des Salpeters geschmolzene Ätzalkalien an, ohne jedoch irgend welche neue Gesichtspunkte in diese Angelegenheit hineinzubringen.

Korda („Elektrotechnische Zeitschr." 1895, S. 272) verwendet anstatt des Salpeters im Jablochkoffelement Bariumsuperoxyd, Kupferoxyd, Thalliumsuperoxyd, Kaliumchlorat, Bichromat u. a. m.

Brooks („Electrical Riview", Bd. 35, S. 190 [1894]) beschäftigte sich ebenfalls mit dem Kohle-Element und wandte eine Reihe anderer Substanzen an, wie Schwefelkupfer, Kaliumbisulfat u. s. w.

Im Jahre 1896 tauchte das Element von Jacques auf (Engl. Patent, Nr. 4788, A. D. 1896). Dasselbe besteht in einem Kohlenzylinder, der in geschmolzenes Ätznatron eintaucht. Ein in das geschmolzene Salz einmündendes Luftgebläse soll dasselbe mit Luft imprägnieren. Die Stromstärke soll hauptsächlich von der Geschwindigkeit der eingeblasenen Luft abhängen, die Kohle soll bei diesem Element stufenweise verbrannt werden. Das schliesslich gebildete Kohlendioxyd soll in Blasenform aus dem Elektrolyten entweichen, so dass die Schmelze von Ätznatron nach Ansicht des Erfinders unverändert blieb, nur ein Teil solle sich mit dem Ätznatron verbinden, wodurch die Wirksamkeit des Elektrolyten geschwächt werde. Die Verunreinigung des Ätznatron durch Karbonat könne durch Zusatz von Magnesiumoxyd hintangehalten gemacht werden. Das Jacqueselement, welches in einer Batterie, die aus 100 Elementen bestand,

im grossen ausgeführt wurde, erregte bei seinem Bekanntwerden, namentlich in Amerika, der Heimat des Erfinders, ungeheures Aufsehen, aber auch dieses Element entsprach den Erwartungen nicht, die man an dasselbe knüpfte. Immerhin hat das Jacqueselement den Anstoss zu interessanten weiteren Untersuchungen gegeben, über welche im folgenden berichtet wird.

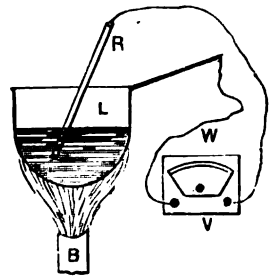


Fig. 39.

C. J. Reed war der erste, der sich die Frage vorlegte, ob die elektromotorische Kraft des Jacqueselementes wirklich durch die Energie der Kohle geliefert werde. Er suchte diese Frage in mehreren Arbeiten („The Elektrical World", Bd. 28, S. 98 [1896]; Bd. 28, S. 159 [1896]); siehe „Zeitschrift f. Elektrochemie", Bd. 3, S. 121 [1896]) zu beantworten. Der Versuchsapparat von Reed ist in Fig. 39 dargestellt.

Er besteht aus einem Eisenblechtiegel L mit langem eisernen Griffe, an den ein Draht W gelötet ist. Das freie Ende des Drahtes war mit einem Pole eines Westonvoltmeters V verbunden. Der Tiegel ist halb mit Ätznatron gefüllt und wurde mit einem Bunsenbrenner B erhitzt. Der andere Pol des Voltmeters war mittels eines Drahtes mit einem Stabe R befestigt, der von Zeit zu Zeit in das geschmolzene Ätznatron eingetaucht wurde. Folgende Stäbe wurden für R benutzt: Kohle, Nickel, Kupfer, Eisen, Neusilber, Blei, Kadmium. Die Ablesungen wurden möglichst schnell nach dem Eintauchen der Stäbe in das Bad vorgenommen. Nach jeder Ablesung wurde der betreffende Stab wieder aus dem Bad herausgenommen, damit er abkühlen konnte. Bei den Ablesungen konnte ausserdem die Temperatur der Schmelze variiert werden. Die Beobachtungsresultate sind in Fig. 40 graphisch dargestellt.

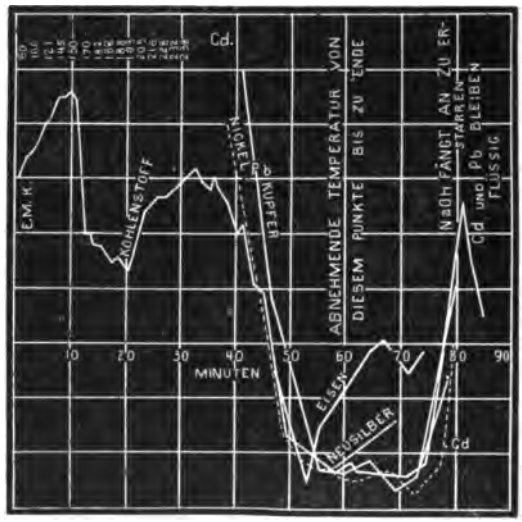


Fig. 40.

Die Ordinaten stellen die elektromotorische Kraft dar mit der Einheit 0,01 Volt, während die Abszissen, die vom Beginn des Versuches an verflossene Zeit darstellen. Die Temperatur stieg während der Versuche allmählich von 66° C. bis fast zur Rotglut. Es zeigt sich eine Ähnlichkeit der aufgenommenen Kohlenkurve mit den aufgenommenen Metallkurven, woraus Reed schliesst, dass der Sitz der elektromotorischen Kraft in allen Fällen derselbe sein müsse, einerlei ob Kohle oder Metallstäbe verwendet werden. Mit Kadmium und Bleistäben konnten nur wenige Messungen gemacht werden, da diese Metalle in der Ätznatronschmelze sehr rasch abschmolzen. Bei der ersten Ablesung erwies sich Kadmium als elektropositiv gegenüber dem Tiegel mit einer elektromotorischen Kraft von 0,9 Volt, bei einer späteren Ablesung war es elektronegativ mit einer entgegengesetzten elektromotorischen Kraft von 0,58 Volt. Das Blei war zuerst mit einer elektromotorischen Kraft von 0,4 Volt elektropositiv, während es später mit 0,64, bezw. 0,30 elektronegativ wurde. Wie aus der Fig. 40 ersichtlich, kehren auch die anderen gemessenen Metalle, wie auch die Kohle ihre elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur besonders bei Rotglut um. Reed glaubte hieraus schliessen zu müssen, dass die Wirksamkeit dieser Zelle thermoelektrischer und galvanischer Natur sei. Lässt man die Zelle wieder abkühlen, so kehren die Stäbe wiederum auf ihre ursprüngliche elektromotorische Kraft und Stromrichtung zurück.

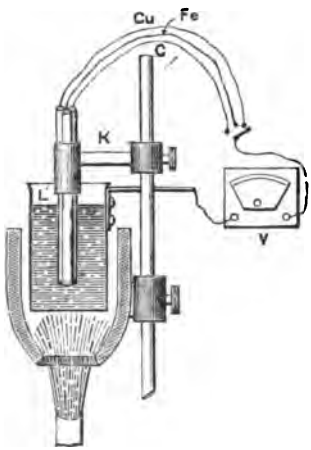


Fig. 41.

Eine zweite Versuchsserie führte Reed mit folgendem verbesserten Apparate durch (Fig. 41).

Als Schmelzgefäss diente ein zylindrischer Eisenblechtiegel von 50 mm Durchmesser und 60 mm Tiefe. Derselbe war bis zu einer Höhe von 50 mm mit unreinem Ätzkali gefüllt. Dieses Gefäss war mit einigem Spielraum in einen weiteren Graphittiegel eingesetzt, dessen Boden entfernt war. Drei durch Asbesthüllen voneinander isolierte Stäbe, einer aus Kupfer, einer aus Eisen, einer aus Kohle, jeder 6 mm dick und 300 mm lang, tauchten mit ihren unteren Enden in das geschmolzene Alkali gleichzeitig ein. Man erhitzte das Alkali zuerst bis zum Schmelzen und liess es dann wieder abkühlen. Die Stäbe wurden dann bis auf die erstarrte Masse gesenkt

und hierauf die Masse von neuem zum Schmelzen erhitzt. Der Kupfer- und Kohlenstab zeigten sofort eine positive elektromotorische Kraft, dieselbe steigerte sich bis zur Verflüssigung des Alkalis und erreichte bei 770 0,40 Volt. Die Beobachtungen sind in folgender Fig. 42 wiedergegeben.

Die Kurven zeigen, dass der Eisenstab die höchste elektromotorische Kraft lieferte, und zwar betrug dieselbe 1,15 Volt bei etwas unter Rotglut.

Auch hieraus glaubt Reed schliessen zu müssen, dass es sich bei der Ausbildung dieser elektromotorischen Kraft nur um thermoelektromotorische Kräfte handeln könne.

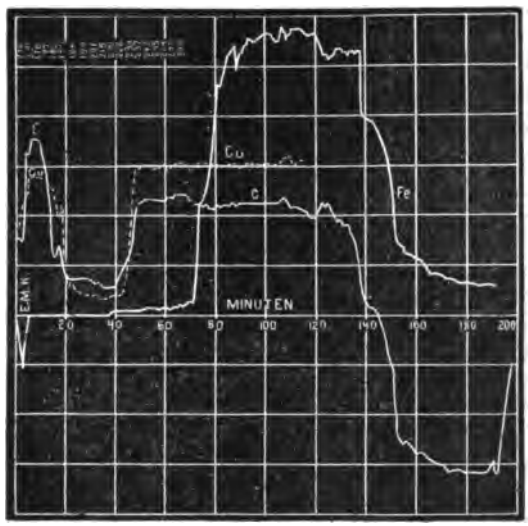


Fig. 42.

Reed machte mit dem eben beschriebenen Apparate auch Versuche über das momentane Eintauchen von noch kalten Metallstäben in der Schmelze. Hierzu kamen ebenfalls Kupfer, Eisen und Kohlenstäbe in Verwendung. Die Messungen ergaben weit höhere Potentiale als die Messungen an den heissen Stäben.

Das Ergebnis aus sämtlichen Messungen lässt sich in folgende Tabelle zusammenfassen:

	warm	kalt
Kohle	0,41 Volt	0,80 Volt
Eisen	0,14 „	0,42 „
Kupfer	0,57 „	0,58 „

Um nun auch die Wirkung des von Jacques in seinem Elemente angewendeten Luftstromes zu untersuchen, benutzte Reed in einer weiteren Versuchsreihe abermals den eben beschriebenen Apparat, jedoch wurde als Elektrode, anstatt der Stäbe, ein U-förmig gebogenes Eisenrohr verwendet, durch welches ein Luftstrom hindurchgeblasen wurde. Der Luftstrom wirkte so stark abkühlend, dass nur eine elektromotorische Kraft von 0,40 Volt erreicht wurde, wurde jedoch das U-Rohr so weit aus dem Tiegel emporgehoben, dass

dessen Inhalt von der Flamme rascher erwärmt wurde, so stieg die elektromotorische Kraft auf 0,94 Volt.

Die Untersuchungen von Reed wurden Veranlassung zu einer ausgezeichneten Arbeit von C. Liebenow und Strasser („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 3, S. 353 [1897]) über die Vorgänge im Jacqueselemente. Liebenow und Strasser wiederholten zunächst die Versuche von Reed und fanden dieselben im allgemeinen bestätigt. Nur bemerkten sie besonders beim Eisen ein eigentümliches Schwanken der elektromotorischen Kraft, das zu der Erkenntnis des Sachverhaltes führte. Wurde z. B. in einem eisernen Tiegel Kali eingeschmolzen und ein Eisendraht in die Schmelze getaucht, so ergaben sich anfangs meist keine oder nur sehr geringe Spannungen zwischen dem Drahte

Modification der Normal-Electrode.

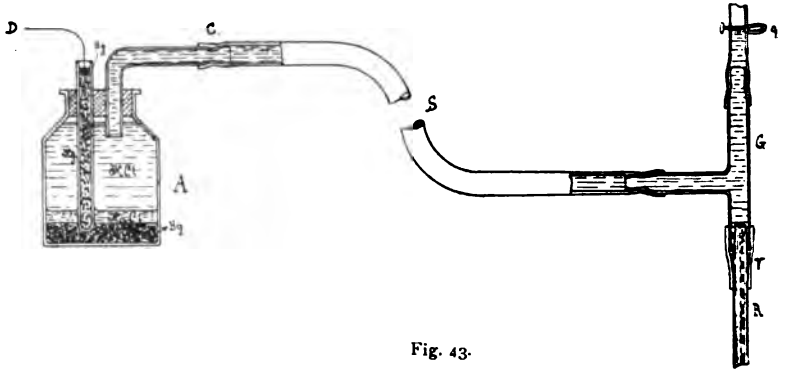


Fig. 43.

und dem Tiegel. Nach Verlauf von etwa einer halben oder einer ganzen Stunde, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur der Schmelze war, steigt die elektromotorische Kraft plötzlich auf etwa 1 Volt an, worauf dann später wieder ein plötzlicher Abfall eintrat und die Spannung dann nahezu Null wurde. Die Dauer der Periode der höheren Spannung war sehr verschieden, es kam auch vor, dass dieselbe ganz ausblieb. War dieselbe aber einmal abgelaufen, so gelang es nicht, sie wieder hervorzurufen. Diese Versuche deuteten darauf hin, dass mit der Schmelze eine Veränderung vor sich gegangen war. In der Tat zeigte dieselbe in der ersten Zeit der niedrigen Spannung eine grünliche Farbe, mit dem Auftreten der hohen Spannungen nahm sie eine dunkelbraune Farbe an, und es zeigte sich, dass in der Schmelze mit dunkelbrauner Farbe Spannungsdifferenzen zwischen Draht und Tiegel nicht mehr zu erzeugen waren. Die Analyse der sich als unwirksam erweisenden

Schmelze ergab die Anwesenheit von gelöstem Eisensalz in derselben. Es sollte nun zunächst die mit dieser Änderung der Beschaffenheit der Schmelze verbundene Änderung der Potentialdifferenz des Eisens bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurde die Ostwaldsche Normalelektrode für pyrochemische Zwecke auf folgende Weise hergerichtet (Fig. 43).

Ein 15 bis 20 cm langes Pfeifenrohr *R*, dessen Öffnung verschlossen und welches in der, in der Fig. 43 angedeuteten Weise mit der Normalelektrode verbunden war, wurde nur während der Versuchsdauer in die Schmelze eingetaucht. Vermöge seiner Porosität nimmt das Rohr aus dem von der Chlorkaliumlösung erfüllten oberen Teil *G* genügend Feuchtigkeit auf, um leitend zu bleiben. Messung der Potentialdifferenz geschah nach der Kompensationsmethode mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument, die Messung der Temperatur mittels eines Pyrometers von Keiser und Schmidt. Nebenstehende Fig. 44 zeigt die Versuchsanordnung.

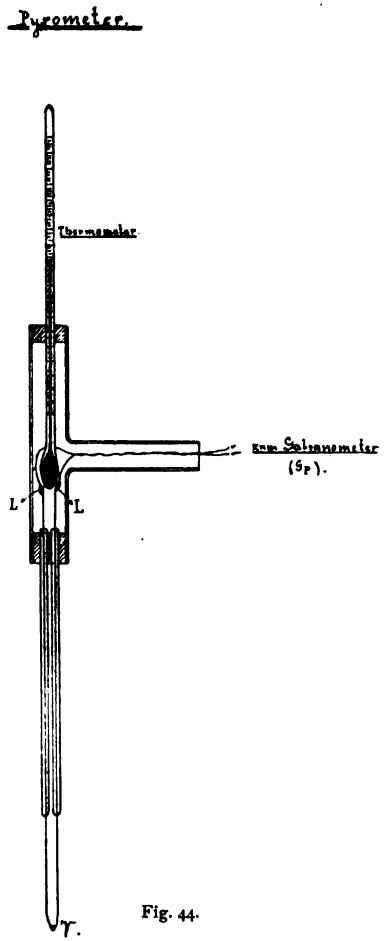


Fig. 44.

Die Lötstelle *V* des Thermoelementes taucht in die Schmelze ein. Die Führung der Drähte geschieht mittels Glasröhren bis zu einem Thermometer, das die Temperatur der anderen Lötstelle abzulesen gestattet. Bei der Ablesung mit der Normalelektrode sollte es sich selbstverständlich lediglich um die Bestimmung der Änderungen der Potentiale, nicht aber dieser selbst handeln.

Eisen. Der zu messende Eisenstab befand sich in Ätzkali, das in einem Eisentiegel mit einem Bunsenbrenner erhitzt wurde. Die Resultate sind in umstehender Fig. 45 wiedergegeben.

Während der ersten 40 Minuten, während welcher die elektromotorische Kraft des Eisenstabes in der Schmelze ziemlich konstant blieb, entwickelte der Eisenstab ziemlich lebhaft Wasserstoff und verhielt sich also wie eingetauchtes Zink. Während dieser Zeit besass die Schmelze die grünliche Farbe. Nach Ablauf dieser Zeit

ging die Farbe der Schmelze plötzlich in Dunkelbraun über. Gleichzeitig fiel die Temperatur der Schmelze, obgleich an der Heizvorrichtung nichts geändert war. Die Reaktion, welche sich vollzieht, scheint hiernach mit Wärmeabsorption verbunden zu sein. Gleichzeitig mit dieser Erscheinung stieg die Spannung des Eisenstabes rapid in die Höhe (siehe Fig. 45). Auf dieser Spannung verblieb

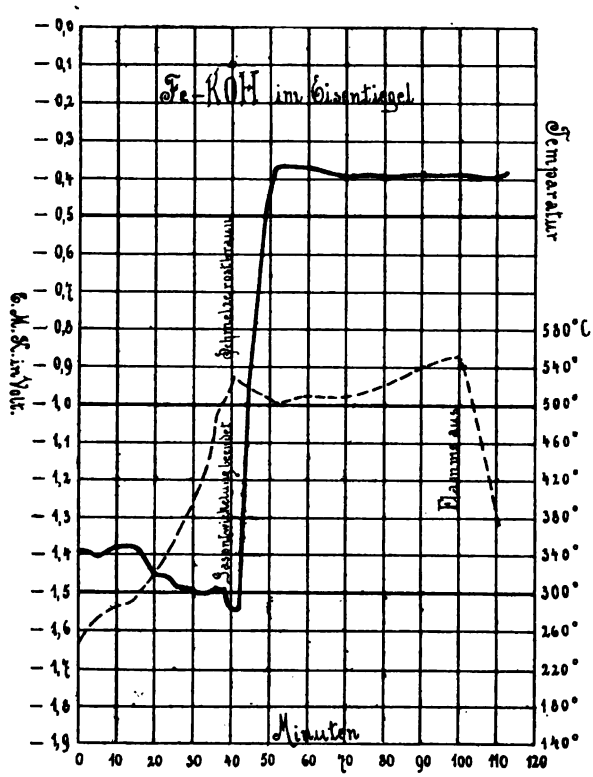


Fig. 45.

der Eisenstab dann. Man konnte die Schmelze jetzt erhitzen und wieder abkühlen, wieder erhitzen u. s. w., der Eisenstab behielt seine elektromotorische Kraft bei. Das Eisen ist in dieser Schmelze passiv. Solange die Schmelze Eisen löst, ist das Eisen stark negativ, sobald sie aber die braune Farbe annimmt, löst sich das Eisen nicht mehr, es wird passiv. Beiden Zuständen entspricht ein bestimmtes Potential. Mit Natron an Stelle von Kali ergeben sich dieselben Resultate. Nur ist die Abhängigkeit der Spannung des Eisens von der Temperatur, solange es noch gelöst wird, viel bedeutender, was

Liebenow und Strasser als einen Einfluss des Wassergehaltes der Schmelze deuten. Folgende Fig. 46 gibt die Beobachtungen wieder.

Nickel. Beim Nickel findet man dieselben Eigenschaften. Die Versuche sind in einem Nickeltiegel ausgeführt.

Die Resultate sind in Fig. 47 wiedergegeben.

Die Spannung des passiven Nickels gegen die Quecksilberelektrode beträgt: $p = -(0{,}432 + 0{,}000966\,[t - 500])$.

Silber. Die Versuche wurden in einem Silbertiegel ausgeführt und sind in Fig. 48 wiedergegeben.

Die Passivität des Silberdrahtes äussert sich noch lebhafter im Eisentiegel. Die Versuche sind in Fig. 49 wiedergegeben.

Kohle. Diese Substanz verhält sich von den Metallen verschieden. Sie zeigt in geschmolzenem Ätzkali nur einen einzigen Zustand. Die Versuche wurden ausgeführt im Kohlentiegel, im Nickeltiegel und im Eisentiegel. Die Resultate sind in folgenden Fig. 50, 51 und 52 wiedergegeben. Die elektromotorische Kraft der Kohle wird durch die Formel ausgedrückt: $p = -(1{,}32 + 0{,}003266\,[t - 500])$. Ein Wassergehalt des Elektrolyten ist nicht ohne Einfluss auf die Konstanz der Werte.

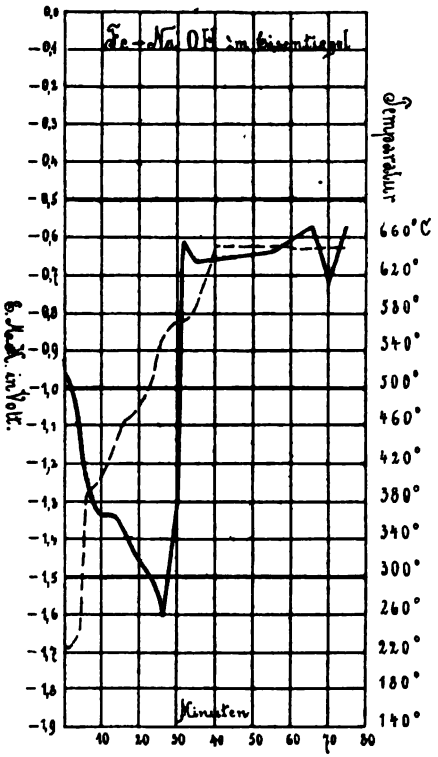


Fig. 46.

Sämtliche Resultate lassen sich in folgende Tabelle zusammenfassen:

Spannung gegen die Quecksilberelektrode bei 500° C.

	Aktiv	Passiv
Eisen	— 1,5 Volt	— 0,38 Volt
Nickel	— 1,2 „	— 0,43 „
Silber	— 1,4 „	— 0,6 „
Kohle	— 1,3 bis — 1,12 Volt	—

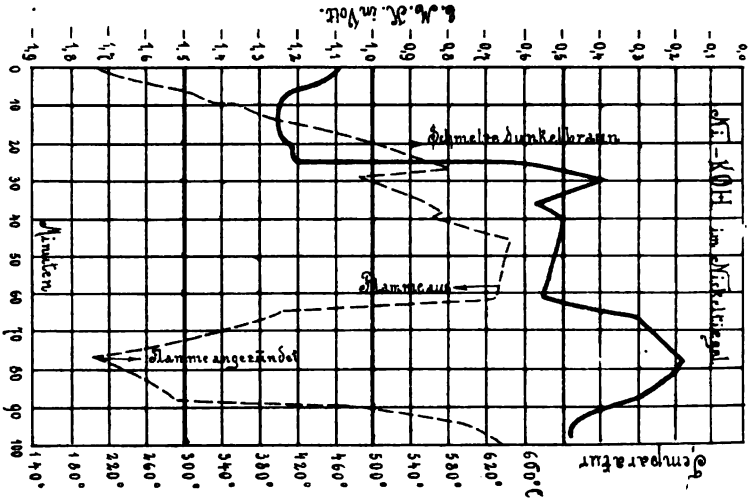


Fig. 47.

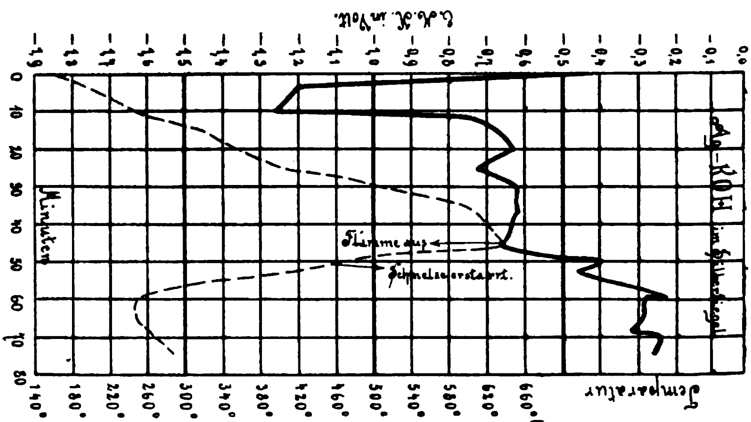


Fig. 48.

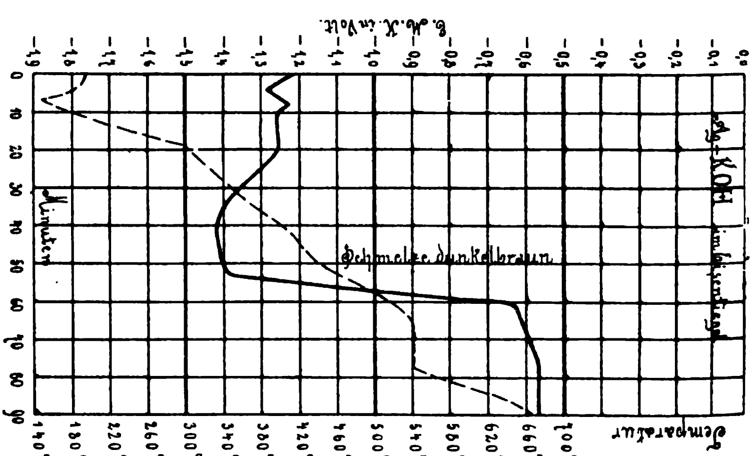


Fig. 49.

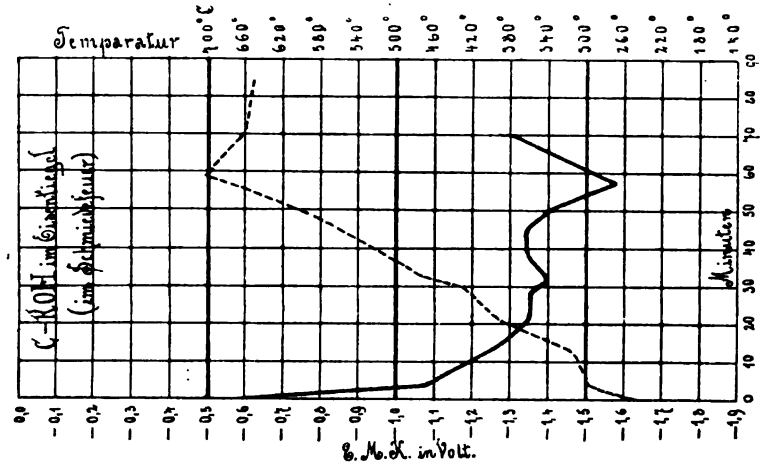


Fig. 52.

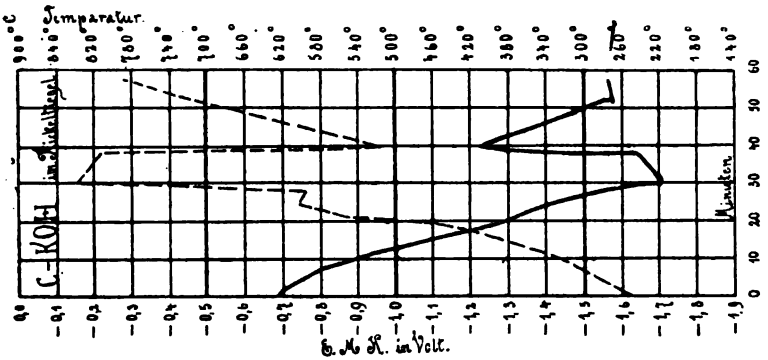


Fig. 51

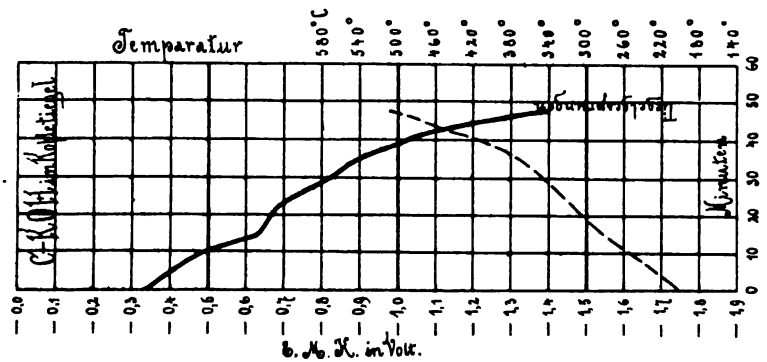


Fig. 50.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich nach Liebenow und Strasser für das Kohle-Element folgendes. Schmilzt man Ätzkali in einem Eisentiegel ein und taucht in dasselbe gleichzeitig einen Kohle- und einen Eisenstab ein, so besitzt das Eisen anfangs die niedere Spannung und lädt sich auf, dann kommt ein Moment, wo der Strom im Element umschlägt. Für das jetzt entstehende Eisenkohle-Element gilt dann die Formel:

$$p = 0{,}815 + 0{,}00105\ (t - 500).$$

Ganz analog verhält sich eine entsprechende Kombination aus Nickel mit Kohle im Nickeltiegel. Die elektromotorische Kraft dieser Kombination ist durch die Formel gegeben:

$$p = 0{,}6067 + 0{,}0012916\ (t - 500).$$

Die Beobachtungsreihen sind von Liebenow und Strasser ebenfalls in Diagrammen wiedergegeben, auf deren Wiedergabe hier verzichtet sei.

Liebenow und Strasser stellten auch eine Reihe von Versuchen an, welche dazu bestimmt waren, die Natur der passiv machenden Schmelzen aufzuklären. Es zeigte sich, dass man mit Hilfe von Oxydations- und Reduktionsmitteln die Natur der eisenhaltigen und Eisen passiv machenden Schmelzen abändern und beeinflussen kann. Angewendet wurden Leuchtgas, Luft, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff. Um die Versuche auszuführen, wurde der Eisentiegel eines Eisenkohle-Elementes geschlossen und der Deckel mit einem Zuleitungs- und einem Ableitungsrohr versehen, durch welches die Gase eingeleitet werden konnten, so dass die Oberfläche der Schmelze mit diesem Gase in Berührung kam. Mit den verschiedenen Gasen wurde z. B. folgendes charakteristische Ergebnis erhalten, das in der Kurventafel Fig. 53 wiedergegeben ist.

Liebenow und Strasser schliessen aus diesen Versuchen, dass die gelösten Metalle in hochoxydiertem Zustande es sind, welche der Schmelze die passiv machende Eigenschaft verleihen. Da diese Verbindungen nur in geringer Menge in der Schmelze vorhanden sind, so ist vorauszusehen, dass bei Stromentnahme die Metallelektrode leicht polarisiert werden muss. Dies fanden Liebenow und Strasser bei der Untersuchung eines Eisenkohle-Elementes auch völlig bestätigt. Nach Liebenow und Strasser basieren also die Vorgänge im Kohle-Element einerseits darauf, dass die Kohle in geschmolzenen Ätzalkalien (auch Ätzbaryt) sich löst, wie das Zink in Kalilauge, d. h. positive Ionen aussendet, anderseits auf der am Eisen und einigen anderen Metallen bekannten Erscheinung der Passivität,

welche diese Metalle auch gegenüber geschmolzenen Elektrolyten annehmen können.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Elektrolyse des geschmolzenen Ätznatrons (siehe S. 77) wiederholten R. Lorenz und J. Sacher („Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 18, S. 385 [1901]) die Versuche von Liebenow und Strasser und konnten dieselben bestätigen.

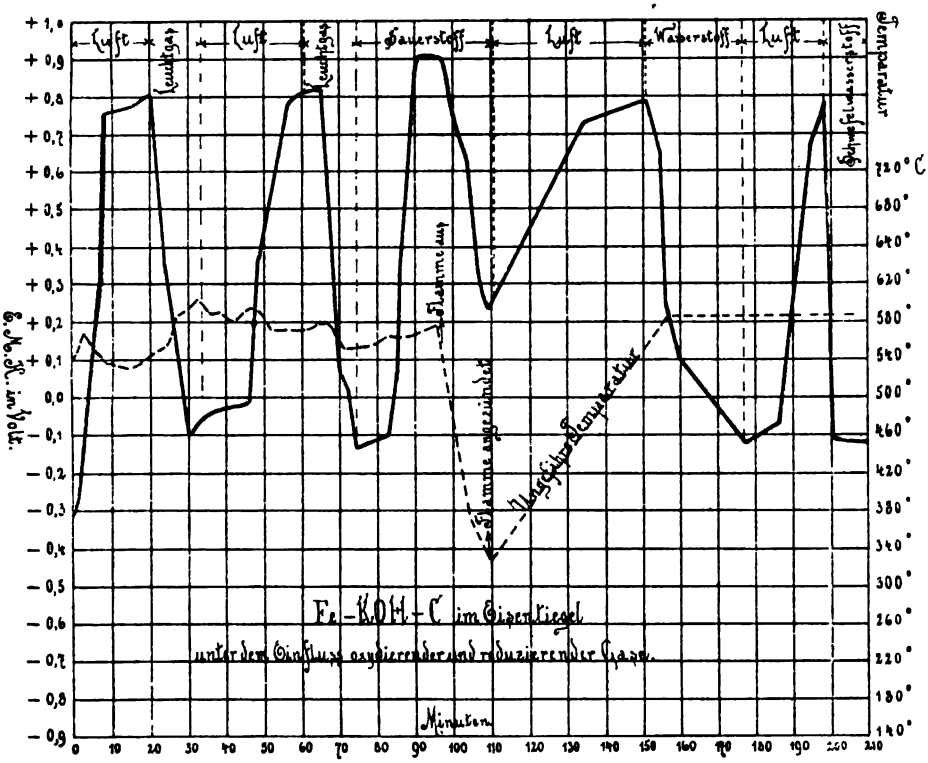


Fig. 53.

Schmilzt man reines Ätznatron in einem Eisentiegel, der mittels eines Bunsenbrenners erhitzt wird, so beobachtet man zunächst einen Entwässerungsprozess in der Schmelze. Dieselbe ist anfangs farblos, nach etwa 20 Minuten färbt sie sich schwach hellgrün, bis sie schliesslich nach einer gewissen Zeit dunkelgrün und endlich beinahe plötzlich eine rötlich dunkelbraune Farbe annimmt. Dieses Aussehen behält die Schmelze sowohl bei fortgesetzter weiterer Erwärmung, als auch bei der Erkaltung bis beinahe zum Erstarrungspunkt bei. Taucht man in die Schmelze einen Eisendraht und verbindet Draht mit Tiegel durch ein Galvanometer, so beobachtet man anfangs, solange die Schmelze grünlich

gefärbt ist, nur kleine Spannungsdifferenzen; nach einiger Zeit nimmt die Spannung zwischen Draht und Tiegel jedoch rasch zu, erreicht schliesslich den Wert von etwa 1 Volt, um dann später wieder auf wenige Centivolt zurückzugehen. Die maximalen Spannungen stellen sich ein, nach dem Verschwinden der grünen und dem Auftreten der dunkelbraunen Farbe der Schmelze. Mit dem Umschlage der Farbe fällt, was Liebenow und Strasser ebenfalls schon bemerkten, die Temperatur der Schmelze. Wird eine bereits dunkelbraun gewordene Schmelze längere Zeit noch weiter erhitzt, so findet relativ rasch der Abfall der Spannung statt. Ist derselbe einmal eingetreten, so bleibt die Potentialdifferenz zwischen dem Tiegel und Draht dauernd klein und es gelingt

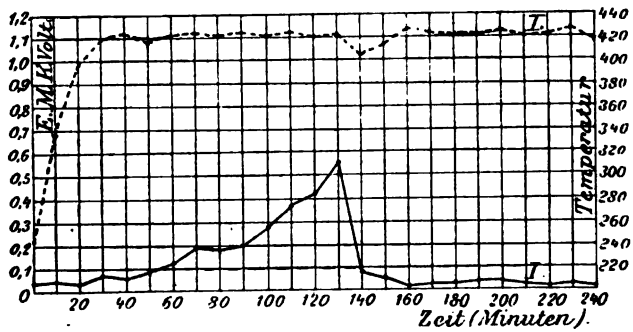


Fig. 54.

nicht, durch abwechselndes Erwärmen und Wiedererkaltenlassen der Schmelze die Periode höherer Spannung wieder hervorzurufen. Die nachstehende Tabelle enthält die Änderungen der elektromotorischen Kraft mit der Zeit, wie sie von R. Lorenz und J. Sacher beobachtet wurden. Der Strom geht in der Zelle vom Tiegel zur Nadel. In

Zeit Minuten	elektromotorische Kraft Volt	Temperatur ° C.	Zeit Minuten	elektromotorische Kraft Volt	Temperatur ° C.
0	0,03	244	130	0,55	422
10	0,04	336	140	0,08	406
20	0,03	396	150	0,05	414
30	0,07	418	160	0,01	426
40	0,05	424	170	0,02	424
50	0,08	416	180	0,02	422
60	0,12	422	190	0,03	422
70	0,19	425	200	0,03	424
80	0,18	422	210	0,02	420
90	0,20	424	220	0,01	422
100	0,28	422	230	0,02	428
110	0,37	424	240	0,01	416
120	0,42	420			

der beigegebenen Kurve ist die elektromotorische Kraft in Richtung der Ordinate, die Zeit als Abszisse aufgetragen; die gestrichelte Kurve drückt die Änderung der Temperatur mit der Zeit aus (Fig. 54).

Eine Reihe von Versuchen über das Jacqueselement wurden auch von E. A. Byrnes („Transactions of the American Electrochem. Soc.", Bd. 2, S. 113 [1902]) ausgeführt. Das zu denselben angewandte Element bestand aus einer löslichen Anode aus Kohle und einer Kathode von Eisen. Als Elektrolyt diente Natriumhydroxyd, welches in einem eisernen Kessel auf einem Gasofen geschmolzen erhalten wurde. Es erwies sich als wünschenswert, Diaphragmen zur Trennung von Kathode und Anode anzuwenden. Die Auffindung der geeigneten Materialien für diese bot Schwierigkeiten. Gewöhnliche Tonzellen werden von geschmolzenem Ätznatron rasch gelöst. Auch Asbest wird angegriffen. Ein Gemisch von dichter Magnesia und Natriumsilikat, welches in einem entsprechend geformten metallischen Behälter unter grossem Druck hergestellt worden war, hielt sich ebenfalls in dem geschmolzenen Ätznatron nicht. Auch ein Gemisch von Magnesia mit Steinkohlenteer und ein homogener Block von gebranntem Kalk widerstanden der Einwirkung der Schmelze nicht. Byrnes stellte ferner ein Diaphragma dadurch her, dass er den Zwischenraum zwischen zwei konzentrischen, 1 cm weit voneinander abstehenden perforierten Eisenblechen mit Magnesia ausfüllte, die vorher bei sehr hoher Temperatur kalziniert worden war, doch hielt auch dieses nicht. Schliesslich fand er ein Material, das als Füllung dienen konnte und der Einwirkung der Schmelze widerstand, doch ist dasselbe nicht näher angegeben. Die bei etwa 360° gemessenen Ketten ergaben folgende Werte: Schwedisches Weicheisen gegen Stahl von hohem Kohlenstoffgehalt ergab keine elektromotorische Kraft. Blankes Eisen gegen Eisen, umgeben mit Ferroferrioxyd, ergab elektromotorische Kräfte, die allmählich auf 0,32 Volt stiegen und von dem Oxydationsgrade an den Elektroden abhängen. Es ergaben ferner Kupfer gegen Kupferoxyd 0,2 bis 0,25 Volt, Eisen gegen Graphit 0,44 Volt, Nickel gegen Graphit 0,2 Volt. Bei Kupfer gegen Graphit war die elektromotorische Kraft klein und unsicher. Aluminium gegen Graphit ergab 0,80 Volt, Magnesium gegen Graphit 1,25 Volt, Silicium gegen Graphit 0,86 Volt, Chrom gegen Graphit 0,03 Volt, Gold gegen Graphit 0,12 Volt. Silber gegen Graphit ergab fast keine elektromotorische Kraft, Platin gegen Graphit 0,19 Volt, Titan gegen Graphit 0,32 Volt. Während die vorstehenden Versuche ohne Diaphragma ausgeführt wurden, sind die folgenden mit Diaphragma erhalten. In beiden Zellenräumen fand sich geschmolzenes Ätz-

natron. Eingekapselter Graphit gegen Graphit ausserhalb des Diaphragmas ergab ebenso wie eingekapseltes Eisen gegen Eisen ausserhalb des Diaphragmas keine elektromotorische Kraft. Hingegen ergab eingekapseltes Eisen gegen Graphit ausserhalb des Diaphragmas 0,44 Volt. Verschiedene andere Metalle, wie Chrom, Silicium, Magnesium, Titan und Silber ergaben gegen eine Graphitelektrode ausserhalb der Kapsel dieselben Anschläge. Der Polarisationswert von Natrium gegen Graphit, welcher mittels eines Stromes von 2 Amp. zwischen einer Graphitelektrode innerhalb der Kapsel und einer ebensolchen ausserhalb der Kapsel erhalten wurde, wobei die Klemmenspannung 4 Volt betrug, ergab sich zu ungefähr 2,3 Volt. Eine Graphitelektrode in dem Diaphragma gegenüber einer Eisenelektrode ausserhalb derselben ergab 0,44 Volt. Brachte man während dieser Versuche ausserhalb des Diaphragmas einige Gramm Kaliumnitrat in die Schmelze, so fiel die Spannung der so erhaltenen Elemente auf Null und kehrte sich nach etwa 2 Minuten um, wobei Werte bis zu etwa 0,3 Volt erhalten wurden. Beim Einbringen von Mangansuperoxyd in die Schmelze ausserhalb des Diaphragmas löste sich dieses zu Manganat auf, wobei die Spannung auf 0,46 Volt stieg. Dieselbe stellte sich auch wieder ein, nachdem das Element einige Zeit kurz geschlossen worden war. Ein Streifen von blankem Eisen, an die Stelle der Eisenkathode gebracht, wurde beinahe augenblicklich durch Oxydation schwarz und gab den gleichen Ausschlag. Graphit im Diaphragma gegen Nickel, ausserhalb desselben ergab 0,46 Volt und zeigte sich nach dem Herausnehmen oxydiert. Graphit im Diaphragma gegen Gold ausserhalb desselben ergab 0,46 Volt, Graphit im Diaphragma gegen Graphit ausserhalb desselben 0,46 Volt. Bei Graphit im Diaphragma gegen Aluminium ausserhalb desselben kehrte sich der Ausschlag um und es ergaben sich 0,2 Volt. Ähnlich verhalten sich Graphit im Diaphragma gegen Eisen oder Magnesium ausserhalb desselben. Es wurden ferner noch verschiedene andere Stoffe als Depolarisatoren benutzt, wie Bleisuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Kaliumbichromat und Kaliumchlorat. Byrnes führte ferner eine Versuchsreihe aus zwecks Bestimmung der Menge des oxydierten Kohlenstoffes bei Entnahme einer bestimmten Strommenge aus dem Elemente. Da jedoch die aus den Elementen zu entnehmenden Ströme zu geringe waren, wurde durch die Zelle ein Strom hindurchgesendet. Die erhaltenen Resultate ergaben, dass für 96540 Coulombs 5.2 bis 5,4 g Kohlenstoff oxydiert worden waren.

Die von Liebenow und Strasser, sowie von R. Lorenz und J. Sacher oben (siehe S. 161) beschriebenen Erscheinungen lassen

sich, wie R. Lorenz („Mitteilungen der physikalischen Gesellschaft in Zürich“ 1903, Nr. 5, S. 20; „Electrochemical Industry“ Bd. 2, S. 18 [1904]; „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 9, S. 159 [1903]) gezeigt hat, durch folgende einfache Versuche veranschaulichen. Man nehme einen Eisentiegel und befestige mit Hartlot einen Eisendraht daran, um den Kontakt zu vermitteln. In dem Tiegel wird während 2 bis 3 Stunden Ätznatron eingeschmolzen. Hierbei beobachtet man zuerst den Entwässerungsprozess, dann bemerkt man, wie die Schmelze allmählich völlig dunkelbraun wird. Nunmehr taucht man eine Bogenlampenkohle als Elektrode in die Schmelze und verbindet das System Eisentiegel | Schmelze | Kohle mit dem Galvanometer (das etwa durch einen Vorschaltwiderstand als Voltmeter geeicht sein möge). Man bemerkt dann, dass der Strom von der Kohle durch die Schmelze zum Eisentiegel geht. Das Eisen ist also passiv, weil die Schmelze braun und daher passivmachend ist (Theorie von Liebenow und Strasser [siehe oben S. 156]). Das Eisen wirkt bei diesem Versuch als unlösliche Luftelektrode, Kohle als Lösungselektrode (Element von Jacques). Nunmehr taucht man eine sorgfältig blank geputzte Eisennadel (z. B. eine Stricknadel) in den Tiegel ein und verbindet das System Eisennadel | Schmelze | Kohle mit dem Galvanometer. Man bemerkt sofort, dass der Strom diesmal im Element von der Eisennadel zur Kohle geht, also umgekehrt wie bei Anwendung des Tiegels. Das neu eingetauchte Eisen ist also aktiv, es wirkt als Lösungselektrode und die Kohle als Luftelektrode. Lässt man nun den Strom eine Zeit lang durch das Galvanometer geschlossen, so bemerkt man, dass die elektromotorische Kraft dieses Elementes immer mehr abnimmt, schliesslich geht sie rapide durch Null hindurch und steigt dann in umgekehrter Stromrichtung auf, bis zur elektromotorischen Kraft eines Jacqueselementes Eisen | Schmelze | Kohle, in welchem der Strom von der Kohle zur Nadel geht. Bei diesem Vorgange ist also die ursprünglich aktive Eisennadel in den passiven Zustand übergegangen und die Kohle ist jetzt wieder Lösungselektrode, die Eisennadel unlösliche Luftelektrode, ganz genau so wie in dem System Tiegel | Schmelze | Kohle. Verbindet man jetzt das System Nadel | Schmelze | Tiegel mit dem Galvanometer, so zeigt sich die elektromotorische Kraft naturgemäss nahezu Null ($\pm$0,03 Volt), während das gleiche System naturgemäss erhebliche elektromotorische Kräfte entwickelt, solange die Nadel noch aktiv ist. Man kann diesen ganzen Versuch, wie hier mit Eisen beschrieben, ganz ebenso mit einem Nickeltiegel und einer Nickelspitze wiederholen und sich leicht davon überzeugen, dass die

Verhältnisse an Nickelelektroden die gleichen sind wie beim Eisen.

Weitere Versuche über die Aktivität und Passivität verschiedener Metalle in geschmolzenem Ätznatron rühren von R. Lorenz („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 9, S. 333 [1903]) her. Ätznatron von gleicher Qualität wurde einerseits im Nickeltiegel, anderseits im Eisentiegel so lange eingeschmolzen, bis die Tiegel gegen eine eingetauchte Kohle-Elektrode als Kathode fungierten, d. h. also passiv waren. Beide Tiegel waren so ziemlich von gleicher Grösse, so dass die Versuche vergleichbar wurden. Bringt man eine blank geputzte Eisen- oder Nickelspitze jeweils in den entsprechenden Eisen- oder Nickeltiegel, so zeigen sich beide in gleicher Weise gegen die Kohle-Elektrode (und natürlich auch gegen den passiven Tiegel) aktiv, d. h. sie verhalten sich derselben gegenüber als Anode. Nach kurzer Zeit werden die Metalle aber passiv, d. h. sie werden der Kohle-Elektrode gegenüber zur Kathode, und zwar erfolgt dies bei beiden Metallen nahezu in gleichen Zeiten, also unabhängig davon, ob bei der Elektrolyse im Vergleich mit dem Faradayschen Gesetz von dem einen viel oder wenig gelöst wird. Dies ist ja auch ganz natürlich, da z. B. bei Eisen der passivierende Zustand der Schmelze nicht durch Auflösung der zu passivierenden Spitze erzeugt zu werden braucht, die Schmelze ist ja bereits in dem Zustande, um sogar eine grosse Fläche (nämlich den Tiegel) dauernd passiv zu halten.

Eisen. Das System Spitze | Schmelze | Kohle ergibt beim Eintauchen der aktiven Spitze in die passiv machende Schmelze eine elektromotorische Kraft von 0,38 Volt. Stromrichtung im Element Spitze ⟶ Kohle. Die Verminderung der elektromotorischen Kraft tritt sofort nach dem Eintauchen ein und ist im Mittel in nicht ganz 2 Minuten beendet. Während dieser Zeit ist die elektromotorische Kraft der Kombination durch Null hindurchgegangen. Sie beträgt jetzt in der anderen Richtung Kohle ⟶ Spitze 0,63 Volt.

Könnte man annehmen, dass der Kohlenstab, wenn er wie hier in dem einen Falle als Kathode, im andern als Anode dient, jedesmal in gleicher Weise polarisiert ist (was aus den hier angeführten Versuchen nicht zu entnehmen ist), so kann man in diesem Falle die beiden erhaltenen Werte addieren und erhält als Unterschied zwischen dem aktiven und passiven Eisen eine Spannung von etwa 1 Volt, was in Übereinstimmung mit dem Befunde von Liebenow und Strasser steht, die die Gleichheit des Kohlenpotentials gegen eine Normalelektrode in beiden Fällen erwiesen haben (siehe S. 157).

Die elektromotorische Kraft des Systems Spitze | Schmelze | Tiegel beträgt im Ruhezustande 0,046 Volt von der Spitze zum Tiegel. Es ist also eine kleine elektromotorische Kraft übrig geblieben, die man passend als „Restaktivität“ bezeichnen kann, und die vermutlich daher rührt, dass der Tiegel wegen seiner grösseren Oberfläche eine bessere Luftelektrode darstellt als die Spitze.

Nickel. Das System Nickelspitze | Schmelze | Kohle zeigt nach dem Eintauchen der aktiven Spitze eine elektromotorische Kraft von 0,19 Volt von der Spitze zur Kohle. Die Verminderung erfolgt sofort und die Inflexion ist nach 1 bis $1^1/_2$ Minuten beendigt. Die Kombination zeigt dann 0,51 Volt in der Richtung von der Kohle zur Spitze. Die Gleichheit des Kohlenpotentials in beiden Fällen vorausgesetzt, unterscheidet sich das aktive von dem passiven Nickel um etwa 0,8 Volt, was wiederum in Übereinstimmung mit den Befunden von Liebenow und Strasser steht (siehe S. 157). Die „Restaktivität“, welche beim Nickel ebenfalls übrig bleibt, beträgt 0,027 Volt.

Folgende provisorische Versuche wurden noch mit Kupfer, Silber und Platin ausgeführt. Dieselben sind insofern nicht mit den vorigen zu vergleichen, als diese im Nickeltiegel angestellt wurden, sie bedürfen einer Wiederholung im Kupfer-, Silber- und Platintiegel.

Kupfer. Dieses Metall verhält sich in einer Nickel passiv machenden Schmelze ähnlich wie dieses. Doch musste, um die Erscheinungen nachzuweisen, statt einer Spitze ein Blech angewendet werden. Beim Eintauchen in die Nickel passiv machende Schmelze zeigt die Kombination Kupfer | Schmelze | Kohle 0,11 Volt vom Kupfer zur Kohle. Verminderung der elektromotorischen Kraft und Inflexion 1 Minute. Elektromotorische Kraft 0,054. Richtung Kohle ⟶ Kupfer. Die Restaktivität konnte bei dieser Versuchsanordnung nicht ermittelt werden. Dieses Metall wurde von Liebenow und Strasser noch nicht untersucht.

Silber polarisiert sich wesentlich schneller um. Elektromotorische Kraft bei dem Eintauchen 0,49 Volt. Stromrichtung Metall ⟶ Kohle. Inflexionszeit 15 Sekunden. Elektromotorische Kraft = 0,59 Volt in umgekehrter Richtung. Die Gleichheit des Kohlenpotentials in beiden Fällen vorausgesetzt, beträgt der Unterschied zwischen aktivem und passivem Silber etwa 1 Volt. Liebenow und Strasser fanden 0,8 Volt (siehe S. 157), doch muss bemerkt werden, dass diese eine Schmelze im Silbertiegel untersuchten, während sich der vorliegende Versuch auf eine Nickel passiv machende Schmelze bezieht.

Platin. Auch Platin wird in der Nickel passiv machenden Schmelze passiv. Elektromotorische Kraft beim Eintauchen eines Platinbleches 0,43 vom Metall zur Kohle. Inflexionszeit 10 Sekunden. Schliessliche elektromotorische Kraft = 0,84 Volt von der Kohle zum Metall. Das aktive Platin würde sich hiernach vom passiven um etwa 1,2 Volt unterscheiden.

Bei allen diesen Versuchen hat man das Recht, davon zu sprechen, dass sich sowohl das Metall als auch die Kohle einmal als Lösungselektrode verhält. Nickelelektroden überziehen sich bei dem Übergange aus dem aktiven in den passiven Zustand mit einer schwarzen Deckschicht eines Nickeloxydes. Eisenelektroden bleiben blank.

Nach Liebenow und Strasser besteht die passiv machende Eigenschaft einer Schmelze darin, dass dieselbe das betreffende Metall im hochoxydierten Zustande enthält. Nach R. Lorenz ist eine ganz wesentliche Rolle hierbei einem Gehalt an Natriumsuperoxyd in den Schmelzen zuzuschreiben. Man kann dies daraus entnehmen, dass eine Schmelze, die durch andauernden Gebrauch etwas von ihrer „passiv machenden Eigenschaft“ eingebüsst hat und in welcher daher die aktiv eingetauchten Spitzen langsamer passiv werden als in einer „guten Schmelze“, durch Zusatz von etwas Natriumsuperoxyd sofort wieder wirksam wird.

Eine ausgezeichnete Arbeit über das Kohle-Element verdankt man F. Haber und L. Bruner („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 10, S. 697 [1904]). **In derselben wird der Nachweis erbracht, dass es sich bei dem Kohle-Elemente von Jacques um eine Knallgaskette handelt.** F. Haber und L. Bruner gehen von der Betrachtung aus, dass, wenn man in dem Jacqueselement das passive Eisen in der Natronschmelze als eine Luftelektrode anspricht, wie dies aus den Versuchen von Liebenow und Strasser hervorgeht (siehe S. 154), dann würde diese Kette aus Sauerstoff vom Atmosphärendruck und aus Kohlenstoff, Kohlendioxyd von dem Dissociationsdruck karbonathaltigen Ätznatrons liefern. Da nun dieser Druck ausserordentlich klein ist, so müsste die elektromotorische Kraft dieser Kette höher sein, als sie tatsächlich gefunden wird, und auch der Temperaturkoëffizient müsste ein anderer sein. Dies konnten Haber und Bruner aus Rechnungen folgern, die im Anschluss an die von Bodländer („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 8, S. 833 [1902]) gegebenen Formeln für die freie Energie der Kohlendioxydbildung durchgeführt wurden. Die Ursache der grünlichen Färbung, welche beim Einschmelzen von Ätznatron in Eisengefässen entsteht, ist nach Haber

(„Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 215 [1900]) in der Bildung von mangansaurem Natron zu suchen. Auch enthalten die meisten Sorten von Ätznatron des Handels Mangan als Verunreinigung, wenn auch die Menge bisweilen so klein ist, dass man hierzu einer von F. Haber (l. c.) angegebenen, sehr genauen Methode des Nachweises bedarf. Dieselbe wird folgendermassen ausgeführt: Man neutralisiert 50 bis 100 g des zu prüfenden Ätznatrons unvollständig mit einer Schwefelsäure, die beim Abrauchen einen manganfreien Rückstand lässt. Die schwach alkalische Flüssigkeit wird mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzt und am nächsten Tage abfiltriert. Der Niederschlag wird in Schwefelsäure unter Zugabe von etwas schwefeliger Säure gelöst, die Lösung stark eingeengt, mit Salpetersäure versetzt und mit manganfreiem Bleisuperoxyd geprüft. Damit die rote Manganfärbung nicht durch die gelbe Eisenoxydfarbe gestört wird, kühlt man zum Schluss die Lösung möglichst stark ab.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob die eigentümlichen Spannungsverhältnisse des Eisens in der Natronschmelze durch die Anwesenheit der Manganverbindungen und nicht vielmehr durch eine gelöste Eisenverbindung bestimmt sind, wurde Ätznatron in gezogenen Stahltiegeln eingeschmolzen und auf Temperaturen bis über 500° erhitzt. Auch wurde das Verhalten von Eisendrähten beobachtet, die in eine Ätznatronschmelze tauchten, welche im Silbertiegel bereitet worden war. Messungen elektrischer Art erfolgten dabei auf zweierlei Weise. Entweder wurde eine Lichtbogenkohle als zweite Elektrode in die Schmelze getaucht und mittels eines Millivoltmeters von 200 Ohm Widerstand die Spannungsdifferenz ermittelt oder es wurde eine später zu beschreibende Hilfselektrode benutzt und mit Kapillarelektrometer unter Kompensation beobachtet. Stets erwies sich das Eisen zunächst sehr unedel. Diesen Zustand bewahrte es mit grosser Hartnäckigkeit, während es zugleich chemisch stark angegriffen wurde und in grossen Mengen in die Schmelze überging. Liess man erkalten und löste man das Ätznatron in Wasser auf, so wurden dicke Massen von Eisenoxyd gefunden. Im schmelzflüssigen Zustand färbt dieses Eisenoxyd, welches nach Pauli in der Schmelze nicht löslich ist, als Aufschwemmung die Masse oft lebhaft braun, einen passiv machenden Einfluss übt es in keiner Weise aus. Einblasen von Luft machte das Eisen wohl etwas edler, allein es erreichte den Potentialwert gegen Kohle, den es in einer manganhaltigen Schmelze annimmt, niemals. Aber auch in den manganhaltigen Schmelzen

erreicht das Eisen seine der Passivität zukommenden Potentialwerte nur langsam. Dies rührt nach Haber und Bruner daher, dass sich die Oxydhaut auf dem Eisen, welche die Passivität desselben bedingt, nur langsam bildet. Dass die Passivität in diesem Falle tatsächlich von einer Oxydhaut herrührt, halten Haber und Bruner durch folgenden Versuch für erwiesen. Sie schmolzen in dem Stahltiegel Salpeter ein und hierauf, nachdem er hiervon möglichst gut gereinigt worden war, Ätznatron. Hierbei zeigte sich nun das bei der ersten Operation mit einer Oxydhaut überzogene Eisen als entschieden in dem passiven Zustande befindlich. Reduziert man die Tiegelwandungen des passiven Tiegels dadurch, dass man ihn mit Kohle glüht und schmilzt nachher Ätznatron darin ein, so erweist sie sich als nicht mehr passiv. Haber und Bruner wiesen nun des weiteren nach, dass der passive oder edle Zustand des Eisens nicht lediglich an die Ausbildung der Oxydhaut gebunden ist, dass vielmehr hierzu auch das Mangan in der Schmelze, und zwar in erheblichen Mengen, gehört. Leitet man Wasserstoff in eine derartige Schmelze, so bleibt die Oxydhaut intakt, während das Potential sich nach der Richtung des unedlen Zustandes ändert; durch Einleiten von Sauerstoff wird das Manganat wieder regeneriert und das Eisen wird wieder vollkommen passiv.

Das von der Schutzschicht bedeckte Eisen in der manganhaltigen Schmelze ist eine Sauerstoffelektrode. Man kann das für diese Elektrode charakteristische Potential von zwei Seiten erreichen, entweder, indem man Permanganat zugibt, welches unter Sauerstoffentwicklung in Manganat übergeht, oder indem man das Manganat durch Einleiten von Wasserstoffgas reduziert, wobei das Potential tief sinkt und es dann durch Einleiten von Luft unter Sauerstoffaufnahme wieder herstellt. Diese Veränderung lässt sich bei konstanter Temperatur vollziehen. Das Manganat zusammen mit einer niederen Oxydationsstufe, vermutlich Manganit, steht also im Gleichgewicht mit Luftsauerstoff. Das Potential der Elektrode ist bestimmt durch den Vorgang

$$MnO_4 + H_2O + 2\ominus \rightleftarrows MnO_3'' + 2OH'$$

und das Gleichgewicht

$$2\,MnO_3Na_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,MnO_3Na_2,$$

welches daneben besteht, erlaubt uns zu setzen

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\ominus \rightleftarrows 4OH'.$$

Offenbar verlangt diese Anschauung, dass sich in der Manganatschmelze das Eisen ohne Potentialänderung durch eine andere in-

differente Elektrode vertreten lässt. Das ist in der Tat der Fall: Ein Platindraht liefert denselben Wert wie ein Eisendraht mit Schutzschicht. Auch frisch abgeriebenes, blankes Platin ist im ersten Moment ein wenig aktiv. Der Zustand ist aber wenig ausgeprägt und macht rasch dem passiven Verhalten Platz (siehe hierüber die Versuche von R. Lorenz, S. 168).

Hierdurch sind nun die Bedingungen der Reversibilität der Luftelektrode in geschmolzenem Ätznatron aufgeklärt, welche bei früheren Versuchen immer nur zufällig erreicht werden konnte. Die Schwierigkeit lag darin begründet, dass die Rolle der Substanz, welche die Sauerstoffionisation in geschmolzenem Ätznatron mit Leichtigkeit vermittelt, nämlich des Manganates, bisher nicht erkannt war. Der Gehalt an Manganat hing darum von der zufälligen Beschaffenheit der Materialien ab und war wohl naturgemäss oft so klein, dass das Potential sich nicht mehr recht einstellte. Um die Potentiale an der so konstruierten Luftelektrode bestimmen zu können, wendeten Haber und Bruner einen ähnlichen Kunstgriff an, wie Liebenow und Strasser (siehe S. 154), die Schmelze wurde mit einer Ostwaldschen Normalelektrode verbunden. Da jedoch die von Liebenow und Strasser angewendete Tonröhre bei hoher Temperatur leicht abschmilzt, bedienten sich Haber und Bruner zur Vermittelung des Kontaktes einer festen Ätznatronstange (siehe Fig. 55).

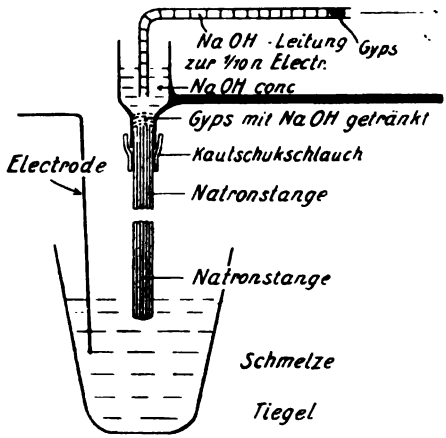


Fig. 55.

Senkt man das Ende der Natronstange in die Schmelze, so verdickt es sich, wenn die Schmelze dicht über dem Erstarrungspunkt ist, und schmilzt ab, wenn die Temperatur höher ist, und zwar um so rascher, je weiter man mit der Temperatur der Schmelze hinaufgeht. Schon bei 380° geht das Abschmelzen so rasch vor sich, dass die Beobachtungen sehr erschwert werden. Die umstehenden Zahlen geben das Potential der Versuchselektrode in der Schmelze gegen das Quecksilber der Dezinormalelektrode an, wie es durch Kompensation direkt gefunden wurde.

Elektrode, Platindraht, blank, in manganhaltigem Ätznatron.

Temperatur Grad	Spannung gegen die $^1/_{10}$ n. Elektrode
312	— 0,265 Volt
336	— 0,294 „
360	— 0,314 „
388	— 0,333 „
412	— 0,353 „
472	— 0,431 „
532	— 0,472 „

Bei diesen Versuchen war der Manganatgehalt nicht scharf bestimmt; dies ist auch nicht erforderlich, sofern dasselbe nur überhaupt in hinreichender Menge vorhanden ist. Dies zeigen die folgenden Versuche: Etwa 50 g reines Ätznatron wurden im Silbertiegel zuerst mit 3 mg, dann mit 15 mg, schliesslich mit 1 g Permanganat versetzt. Es wurde jedesmal gemessen, nachdem die sofort erfolgende Sauerstoffentwicklung und die Umwandlung in Manganat abgelaufen war. Es ergab sich für gleiche Temperaturen mit Platinelektrode (blank) gegen die Dezinormalelektrode in Volt:

	niedere Temperatur	höhere Temperatur
Nach dem ersten Zusatz	— 0,30	
„ „ zweiten „	— 0,30	— 0,35
„ „ dritten „	— 0,30	— 0,35

Nach dem ersten Zusatz wurde auch noch bei verschiedenen Temperaturen die Identität des Potentials an blankem Platin und passiv gemachtem Eisen konstatiert.

Eine Abweichung des Luftpotentials von den angegebenen Werten tritt erst ein, wenn eine so grosse Menge Permanganat zugesetzt wird, dass ein grosser Bruchteil der Schmelze aus Manganat besteht. Dies bewirkte ein Kleiner-Negativwerden des Potentials um 0,04 Volt. Dass sich eine Platinelektrode durch Luftsauerstoff auflädt, wenn man von Haus aus zugefügtes Manganat zuvor reduziert hat, geht aus folgendem, bei 350° durchgeführtem Versuch hervor. Es wurde die grüne, manganathaltige Schmelze durch Einleiten von Wasserstoffgas reduziert, danach wurde noch etwas oxalsaures Natron zugefügt, welches unter Übergang in Karbonat und Wasserstoff in der Schmelze rasch verschwindet. Die anfangs grüne Schmelze war völlig weiss geworden. Nun blieb die Schmelze mehrere Stunden bei 350° an der Luft stehen. Das Potential des Platins

wurde von Zeit zu Zeit gemessen. Es ergaben sich nach Minuten folgende Werte:

0	30	45	60	75	
— 1,40	— 0,64	— 0,52	— 0,53	— 0,48	Volt,
115	135	150	195		
— 0,47	— 0,39	— 0,36	— 0,31	Volt.	

Die Schmelze nahm dabei völlig die ursprüngliche grüne Farbe wieder an.

Die Übereinstimmung zwischen dem Potentialwert, den passives Eisen und Platin zeigen, wurde von Haber und Bruner in einer Reihe von Fällen nachgewiesen.

Nachdem solcherart durch Haber und Bruner festgestellt worden war, dass die Eisenelektrode in dem Element von Jacques eine Luftelektrode ist, gingen sie dazu über, die Kohlenelektrode zu untersuchen. Wenn an dieser Elektrode eine Kohlenstoffionisation stattfände, so sollte das Element auch in einer Kalinatronkarbonatschmelze funktionieren. Allein die betreffenden Versuche zeigten, dass dies nicht der Fall ist. Auch bei Zusatz von Mangan ist Eisen gegen Kohle in einer solchen Schmelze stets negativ. Sobald man hingegen Ätznatron auch nur in kleinen Quantitäten zusetzt, sinkt die elektromotorische Kraft zwischen Eisen und Kohle zunächst, und nach kurzer Zeit kehrt das Element seine Stromrichtung um, so dass das Eisen immer stärker positiv gegen die Kohle wird. Haber und Bruner vermuteten zunächst, dass der in Form von Wasser gebundene Wasserstoff für die Wirksamkeit des Kohle-Elementes unentbehrlich sei, und dass vielleicht aus Kohle Luftsauerstoff und Ätznatronformiat gebildet werden könnte; diese Vermutung bestätigte sich aber nicht. Verschiedene Lichtbogenkohlen ergaben oft sehr verschiedene Werte, die besonders dadurch bestimmt sind, welche Vorbehandlung man der Kohle zu teil werden lässt. Es wurden bei 380° gegen die Normalelektrode Werte von — 1,22 bis — 1,41 Volt erhalten. Achesongraphit konnte nicht über 0,91 Volt gebracht werden. Das Potential, welches die Kohle zeigt, hängt ersichtlich von ihrer Angreifbarkeit ab. Bringt man eine Kohle in der Ätznatronschmelze bei 500° zur lebhaften Gasentwicklung, so nimmt sie ein sehr unedles Potential an und hält es beim Abkühlen unverändert fest, solange die Gasentwicklung lebhaft fortdauert. Der Wert dieses Potentiales kommt bis nahe an — 1,5 Volt heran. Lässt die Gasentwicklung nach, so werden die Werte kleiner negativ. Das Gas ist Wasserstoffgas, und das Potential von — 1,5 Volt ist das Wasserstoffpotential. Die Lebhaftigkeit der Wasserstoffentwicklung ist um so geringer, je dichter und graphitischer

die Kohle ist. Auflockerung der Kohle vermehrt die Angriffsfläche und begünstigt den Fortgang der Wasserstoffentwicklung. Haber und Bruner leiteten in die Ätznatronschmelze durch ein blankes Platinrohr Wasserstoffgas und erhielten in der Tat nach längerem Einleiten stets das Potential von — 1,5 Volt als Endwert. Haber und Bruner gingen hierauf dazu über, den chemischen Nachweis zu führen, dass Kohle mit geschmolzenem Ätznatron Wasserstoff entwickelt. Dass Holzkohle in siedendem, konzentriertem Ätznatron unter Wasserstoffentwicklung sich löst, ist bekannt. Dass auch graphitische Bogenlichtkohle von geschmolzenem Ätznatron angegriffen wird, wurde dadurch nachgewiesen, dass Ätznatron in einem Verbrennungsrohr mit der gepulverten Bogenlichtkohle erhitzt wurde. Die entstehenden Gase wurden durch Stickstoff in eine Glasbürette übergeführt und analysiert. Das Gas erwies sich als reiner Wasserstoff. Kohlenoxyd wurde nicht gefunden. Die hierbei in Betracht kommende Reaktion ist $C + H_2O + 2\,NaOH = CO_3Na + 4\,H_2$. Das Wasser wird der Reaktion dadurch geliefert, dass Ätznatron auch in geschmolzenem Zustande hartnäckig Wasser zurückhält (siehe hierüber Teil I, S. 22).

Haber und Bruner stellten ferner fest, dass Natriumformiat mit geschmolzenem Ätznatron nach der Gleichung

$$2\,HCOONa + 2\,NaOH = 4\,H_2 + 2\,CO_3Na_2$$

unter Entwicklung von Wasserstoffgas zerfällt. Auch Oxalat zerfällt unter Entwicklung von Wasserstoff nach der Gleichung:

$$K_2(COO)_2 + 2\,KOH = H_2 + 2\,CO_3K_2.$$

Der einzige Zweifel, welcher noch blieb, knüpfte sich an die Möglichkeit einer direkten Wirkung gasförmigen Kohlenoxydes, welches durch Lokalaktion an der Kohle entstehen kann. Er erledigte sich durch die Auffindung einer Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Ätznatron, welche nach folgender Gleichung geschieht:

$$CO + 2\,NaOH = CO_3Na_2 + H_2.$$

Diese Umsetzung verwirklichten Haber und Bruner in einem Apparate, dessen Hauptteil eine Silberspirale ist, welche in einem Bade von Eisenfeile auf 350° erwärmt wurde. In dieser Silberspirale befanden sich 3 g reinen Ätznatrons. Durch die Spirale wurde zunächst ein trockener, zuvor über glühendes Kupfer geleiteter Stickstoffstrom geführt, bis alle Luft entfernt war, dann wurde durch einen Dreiweghahn trockenes, reines Kohlenoxyd eingeführt. Das aus der Spirale austretende Gas enthielt im ersten Versuch 82 Prozent H_2 und 18 Prozent CO, im zweiten Versuch, der mit derselben Ätznatronbeschickung der Spirale ausgeführt wurde, 58 Prozent H_2 und 42 Prozent CO. Der Inhalt der Silberspirale wurde nun

herausgelöst und analysiert, und enthielt 57 Prozent Na_2CO_3 und 43 Prozent $NaOH$. Haber und Bruner untersuchten auch die Wirkung von Kohlenoxyd auf das Potential der Platinröhre, die wie bei den Messungen des Wasserstoffpotentials angewendet worden war, indem diese zugleich als Elektrode und zum Einblasen des Kohlenoxydes in die Schmelze benutzt wurde. Es zeigte sich, dass Kohlenoxyd gar nicht, sondern nur der durch Kohlenoxyd aus der Schmelze frei gemachte Wasserstoff elektromotorisch wirksam ist. Das Potential nimmt niemals einen Wert an, der unedler als der Wasserstoffwert ist. Im allgemeinen bleibt man bei langsamem Einleiten bei Werten, die mehrere Zehntel Volt kleiner negativ als der Wasserstoffwert (— 1,5 Volt) sind, und erreicht bei stärkerem Durchleiten in stossweisem Anstieg und Abfall — 1,41 Volt und gelegentlich noch etwas näher an — 1,5 Volt liegende Zahlen.

Insgesamt ergab sich also: Kohlenoxyd, wie seine Komplexe: Formiat (Komplex aus CO und $NaOH$) und Oxalat (Komplex aus CO und Na_2CO_3) sind elektromotorisch an der Elektrode in Alkalischmelze unwirksam und chemisch darin völlig instabil. Das Ergebnis ihrer chemischen Wirkung auf geschmolzenes Ätznatron ist übereinstimmend Wasserstoff und Soda, und der entstehende Wasserstoff wirkt in allen Fällen potentialbestimmend. Wie das Kohlenoxyd, so wirkt die Kohle selbst wasserstoffentwickelnd unter den Bedingungen, unter denen das Kohle-Element arbeitet, und auch sie ist daher nicht selbst potentialbestimmend, sondern das sekundäre Produkt — der Wasserstoff — bildet die Kraftquelle an der Lösungselektrode. Es ist danach klar, dass man nicht gut genau unterscheiden kann, wie weit bei dem Jacquesschen Element die Kohle direkt und wie weit sie unter Mithilfe atmosphärischen Sauerstoffes Wasserstoff entwickelt. Endlich ist noch eine Wasserstoffentwicklung im Jacqueselement denkbar durch Ablauf der bekannten Reaktion:

$$4\,NaOH + C_2 = Na_2 + Na_2CO_3 + CO + O_2.$$

Hierzu ist nur erforderlich, dass das CO in der Weise, wie oben gezeigt (siehe S. 174) durch überschüssiges Natron unter Bildung von Soda und Wasserstoff weggenommen und das Natrium durch das hinzutretende Manganat oxydiert werde. Auf alle Fälle rührt die elektromotorische Kraft des Jacqueselementes her von einer Knallgaskette, ausgebildet aus dem Sauerstoff der Luft einerseits, der unter Mitwirkung des Manganates an der Eisenelektrode wirksam sind und dem Wasserstoff, der an der Kohlenelektrode durch dort vor sich gehende chemische Prozesse frei wird.

C.

Elektromotorische Kraft und chemische Wärme („Freie Energie").

1. Geschichtliches.

Nachdem Robert Meyer im Jahre 1842 den Satz von der Erhaltung der Energie ausgesprochen hatte und speziell das Äquivalenzverhältnis zwischen Wärme und Arbeit berechnet hatte, lag der Gedanke nahe, auch die chemische Affinität als eine Energie aufzufassen, die sich dem Satz von der Erhaltung fügen müsse und in mechanische Energie, Wärme oder elektrische Energie verwandelbar sei. Diesen Ideengang hat Robert Meyer bereits betreten. In seiner grundlegenden Schrift: „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel" (siehe „Mechanik der Wärme", 3. Aufl. von Weyrauch, S. 67) setzt er 1845 folgendes auseinander:

„Den räumlichen Abstand der Masse, in specie der Erde und eines Gewichtes, haben wir oben als eine Kraft (Energie) kennen gelernt. Ein Grammgewicht in unendlicher Entfernung — oder, wie wir kürzer sagen wollen: in mechanischer Trennung von der Erde — stellt eine Kraft (Energie) dar; durch den Aufwand dieser Kraft, d. h. durch mechanische Verbindung dieser Massen, wird eine andere Kraft (Energie) erzeugt: die Bewegung eines Grammgewichtes von 34450 Fuss; durch den Aufwand dieser Bewegung lässt sich 1 g Wasser um 14987 ° erwärmen [1]).

Die Erfahrung lehrt nun, dass derselbe Effekt wie bei der mechanischen Verbindung, eine Wärmeentwicklung nämlich, erzielt wird durch die chemische Verbindung gewisser Materien. Das chemische Getrenntsein oder kürzer:
die chemische Differenz der Materie ist eine Kraft (Energie).

1) Dem Gebrauche der damaligen Zeit gemäss gibt Robert Meyer bei kalorimetrischen Angaben stets die Anzahl der Grade, welche man erhält, um 1 g Wasser zu erwärmen, während wir bekanntlich die Anzahl Gramm Wasser bezeichnen, welche um 1 ° erwärmt werden.

Die chemische Verbindung von 1 g Kohlenstoff und 2,6 g Sauerstoff ist nahezu äquivalent der mechanischen Verbindung von 0,5 Grammgewicht mit der Erde; durch beide werden 8500°, resp. 7400° Wärme erhalten."

Robert Meyer vergleicht nun an einigen weiteren Beispielen die chemischen Energieen mit mechanischen und berechnet, um über die Grösse der ersteren sich zu orientieren, unter anderm auch die Energie der Knallgasvereinigung in mechanischem Masse. Indem er aber nun umgekehrt ausrechnet, wieviel chemische Energie in Gestalt von Kohlenstoffverbrennung notwendig wäre, um die Bewegung der Erde in ihrer mittleren Bahngeschwindigkeit um die Sonne hervorzubringen, stösst er auf so enorme Grössen, dass er zu dem Resultate geführt wird, die chemischen Energieen müssten gegenüber den in der Natur vorhandenen mechanischen als klein und unbedeutend angesehen werden. Des weiteren betrachtet dann Robert Meyer die endothermen Prozesse:

„Merkwürdigerweise gibt es auch Verbindungen, deren Trennung unter Entwicklung von Wärme und mechanischem Effekte vor sich geht. Solche Verbindungen entstehen niemals für sich allein, sondern erfolgen nur in Gemeinschaft mit chemischen Prozessen, welche von einer Wärmeentbindung begleitet sind. Wir müssen annehmen, dass die Wärme, welche bei der einen Verbindung entsteht, nach chemischer Ausdrucksweise: im status nascens, in die detonierende Verbindung teilweise eingeht. Wird eine gleiche Menge Chlorgas das eine Mal mit einer Salmiak-, das andere Mal mit einer Ammoniakauflösung vereinigt, so ist, wie der Verfasser (Robert Meyer) fand, die Wärmeentwicklung im letzteren Falle viel beträchtlicher als im ersten. Den Grund hiervon müssen wir zum Teil darin suchen, dass bei der Bildung des Chlorstickstoffs Wärme ‚latent' wird, die bei der Zersetzung als freie Wärme und als mechanischer Effekt wieder erscheint.

Das, was Chlor und Wasserstoff in chemischer Trennung ist, das ist Chlor und Stickstoff in chemischer Verbindung: eine Kraft (Energie)."

„Ein gesenktes Gewicht, das unter Aufwand von einem weiteren mechanischen Effekte eine starke Feder niedergedrückt hat und nach Entfernung des Widerstandes in die Höhe geschleudert wird, stellt in seinem tiefsten Stande ebenfalls eine Kraft (Energie) dar. Die Feder aber und den Widerstand kennen wir bei den chemischen Verbindungen nicht, denn die Elastizität des freigewordenen Chlors und Stickstoffs lässt sich mit der Spannung der Feder nicht vergleichen,

insofern diese Elastizität Folge und nicht Ursache ist von der bei der Zersetzung entwickelten Kraft."

Des weiteren kommt dann Robert Meyer auf die Beziehung der chemischen Energie zur elektrischen zu sprechen, wie sie in den galvanischen Elementen zum Ausdruck kommt, und er schreibt hierüber inmitten einer Zeit, wo die Kontaktheorie der galvanischen Stromerzeugung die herrschende war, folgende bemerkenswerte Sätze:

„Fasst man eine Zink- und eine Kupferplatte an isolierenden Stäben, bringt sie miteinander in Berührung und trennt sie sofort wieder, so hat die erste Platte eine +, die zweite eine — elektrische Spannung erhalten. Vor der Berührung waren die Metalle neutral, nach der Berührung sind sie entgegengesetzt elektrisch; um die Trennung zu bewirken, ist also ein Aufwand von mechanischem Effekt, wie bei der Erregung von Verteilungselektrizität durch den Elektrophor[1]) erforderlich. Andere Verhältnisse treten ein, wenn die Platten vereinigt bleiben. An die Stelle der mechanischen Kraft tritt hier eine chemische; unter dem Aufwande der chemischen Trennung von Metall und Sauerstoff entsteht eine Summe von Wirkungen, wie wir sie bereits im einzelnen betrachtet haben. Mittels des Hebels verwandeln wir eine gegebene Fallkraft in eine andere, wir opfern einen gegebenen Abstand auf, um einen andern räumlichen Abstand zu erzeugen. **Der wunderbare Hebel des Chemikers ist die Säule;** die Reduktionserscheinungen und die Entwicklung von Wärme und mechanischem Effekt, welche wir als Wirkungen der Säule auftreten sehen, verdanken ihre Entstehung dem Aufwande einer Kraft (Energie), dem gegebenen Abstande von Metall und Sauerstoff von Salz und Säure. Die Gleichheit von Ursache und Wirkung wird durch den Groveschen Gasapparat zur unmittelbarsten Anschauung gebracht."

Endlich reiht Robert Meyer noch die chemische Energie in seine Tabelle der Energieen, die er bekanntlich entwarf (siehe l. c. S. 71), ein. Im Anschluss an diese Tabelle stellt er dann 25 verschiedene „Metamorphosen" der verschiedenen Energieen ineinander auf. Unter Nr. 10 und 11 notiert er die Verwandlungen von chemischer Differenz in Wärme und von Wärme in chemische Differenz. Unter Nr. 12, 13, 14 notiert er: Die Verwandlung chemischer Differenz in den galvanischen Strom und wieder in eine andere

---

1) An diesem Beispiel hatte Robert Meyer bekanntlich den Zusammenhang zwischen elektrischer und mechanischer Energie sowohl theoretisch wie rechnerisch erwiesen.

chemische Differenz, sowie des Stromes in chemische Differenz bei den Aktionen der Säule.

Nach diesen Darlegungen Robert Meyers entsteht die Frage, ob und inwieweit die Umwandlung der chemischen Differenz in elektrische Energie vollständig erfolgt, und ob wir also das elektrische Äquivalent derjenigen Wärme wiederfinden, welche entsteht, wenn die chemische Differenz sich in letztere Energieform verwandelt. Diese Frage hat Robert Meyer für den vorliegenden Fall nicht näher untersucht. Im allgemeinen war ihm ja bekannt, dass solche Verwandlungen nicht immer vollständig sind, insbesondere vertrat er den Standpunkt, dass die „Wärme als Ganzes" nicht in Arbeit verwandelbar ist.

In seiner Schrift über die Erhaltung der Kraft (1847) („Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaft", Nr. 1) gibt Helmholtz eine von Robert Meyers Standpunkt abweichende Beantwortung dieser Frage. Er spricht nämlich die Ansicht aus, dass diejenige Energie, welche durch die Betätigung der chemischen Spannkraft oder Affinität sonst als Wärme erscheint, im galvanischen Elemente vollständig in elektrische Energie umgewandelt werde. Wir wissen heute, dass diese Ansicht irrtümlich ist. Helmholtz hat später die notwendige Korrektur an derselben angebracht.

Sir William Thomson („Philosoph. Magazine" [4], Bd. 2, S. 429 [1851]) führte dann diesen Gedanken in eine von ihm ersonnene „mechanische Theorie der Elektrolyse" rechnerisch ein und prüfte ihn in dieser Arbeit, sowie in einer folgenden („Philosoph. Magazine" [4], Bd. 2, S. 551 [1851]) an dem Daniellelemente durch Zugrundelegung von Beobachtungen und thermochemischen Daten, welche hierüber von Joule („Philosoph. Magazine" [4], Bd. 2, S. 442 [1851]) und Andrews („Philosoph. Magazine" [3], Bd. 32, S. 321 u. 426 [1848] vorlagen und deren Übereinstimmung er als hinreichend denselben zu bestätigen ansah. Wir wissen heute, dass das Daniellelement eines derjenigen wenigen Kombinationen ist, bei denen tatsächlich die entwickelte elektrische Energie der Wärmetönung der stromliefernden Reaktion ungefähr entspricht. In der Tat bemerkte Thomson bei der Untersuchung des Smee-Elementes bereits diesbezügliche Differenzen, jedoch glaubte er dieselben auf andere Weise als durch die Unrichtigkeit der aufgestellten Theorie erklären zu sollen.

Den Satz, dass die elektrische Energie eines galvanischen Elementes der Wärmetönung der stromliefernden Reaktion proportional sein soll, nennt man bis heute die Thomsonsche Regel.

J. Bosscha („Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 101, S. 517 [1857]; Bd. 103, S. 487 [1858] und Bd. 105, S. 396 [1858]), der eine Reihe von galvanischen Kombinationen in Rücksicht auf die Beziehung der Wärmetönung der stromliefernden Reaktion zur elektrischen Energie zu dem Zwecke untersuchte, die Thomsonsche Regel zu prüfen, kam zu dem Resultat, dass dieselbe richtig sei. Er berechnete die „elektrische Wärme“ des Daniellelementes zu 728,3 Wärmeeinheiten (1 g H_2O, 1° C.) und die chemische Wärme nach den Daten von Favre und Silberman zu 714 Wärmeeinheiten. Die Differenz setzte er auf Rechnung von Versuchsfehlern.

Die vorliegende Frage wurde auch von Raoult („Ann. de chimie et de Phys.“ [4], Bd. 4, S. 392 [1865]) geprüft, dem es nicht anders erging wie seinen Vorgängern. Um experimentell möglichst sicher zu gehen, mass er die Wärmetönungen seiner galvanischen Elemente direkt und zum erstenmal mittels eines Kalorimeters. Er fand die Thomsonsche Regel bei einigen Elementen bestätigt, bei anderen nicht.

Eine ausführliche Untersuchung über die Thomsonsche Regel rührt auch von Julius Thomsen her („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 11, S. 246 [1880]). Er untersuchte hauptsächlich das Daniellelement thermochemisch sehr genau und fand eine gute Übereinstimmung der elektromotorischen Kraft desselben mit der chemischen Wärmetönung. Der Gesichtspunkt dieser Arbeit wird von Jul. Thomsen etwa in folgender Weise charakterisiert: Damit die chemische Energie einer bestimmten galvanischen Kombination vollständig als strömende Elektrizität auftreten könne, müsse die Bedingung erfüllt sein, dass in der galvanischen Kombination keinerlei chemische Reaktion stattfinden dürfe, wenn der Kreis offen ist. „Wenn es überhaupt Kombinationen gibt, durch welche die ganze entbundene chemische Energie als strömende Elektrizität auftreten kann, so ist zu erwarten, dass Elemente vom Typus des Daniellelementes oder ähnliche Kombinationen dies erfüllen werden.“ Dies fand Thomsen nun in der Tat sehr weitgehend bestätigt, weshalb er zu dem Schlusse kommt, dass die Regel von Thomson an sich richtig sei.

Gleichzeitig und unabhängig voneinander erhoben dann im Jahre 1878 zwei Forscher prinzipielle Einwände gegen die Regel von Thomson. Es waren dies in Deutschland F. Braun und in Amerika W. Gibbs.

F. Braun veröffentlichte um diese Zeit eine Untersuchung, betitelt: „Über die Elektrizitätsentwicklung als Äquivalent chemischer Prozesse“ („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 5, S. 182 [1878]), der er dann

später eine Reihe weiterer Arbeiten folgen liess („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 16, S. 561 [1882] und Bd. 17, S. 593 [1882]). In diesen Abhandlungen legt Braun sowohl theoretisch wie experimentell die Unzulänglichkeit der Regel von Thomson dar und wendet den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie auf das Problem, die Beziehung zwischen stromlieferndem chemischen Prozess und entwickelter elektrischer Energie im galvanischen Element zu formulieren, an. Das Verhältnis zwischen der erhaltenen Energie und der aus der Wärmetönung des Prozesses sich berechnenden nennt Braun den „elektrochemischen Nutzeffekt". Braun stellte auch fest, dass es Ketten gibt, bei denen die elektromotorische Kraft grösser oder kleiner ist, als sich nach der Theorie von Thomson berechnet, bei deren Betätigung also Wärme frei oder absorbiert wird, eine Tatsache, die übrigens als solche von Raoult (siehe oben) kalorimetrisch schon gefunden worden war.

Gibbs („Transact. of the Connecticut Acad.", Bd. 3, S. 508 [1878]; siehe „Thermodynamische Studien" von J. W. Gibbs, deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892) stiess auf das besagte Problem auf rein theoretisch-mathematischem Wege und behandelte es von ganz allgemeinen Gesichtspunkten aus. Hierdurch waren die zuerst in die Wissenschaft eingeführten irrtümlichen Ansichten (S. 179) über die Beziehung der Wärme des stromliefernden Prozesses zur entwickelten elektrischen Energie wieder beseitigt.

Es erübrigte jetzt nur noch, dass Helmholtz („Die Thermodynamik chemischer Vorgänge", „Sitz.-Ber. d. Kgl. preuss. Akad. d. Wissensch." 1882 [1], S. 22) die Theorie von Gibbs in diejenige sprachliche Form brachte, welche heute allgemein üblich ist. Er nannte den verwandelbaren Teil der chemischen Wärme „freie Energie" und den nicht verwandelten „gebundene Energie" und die Summe beider „Gesamtenergie". Die so formulierte Beziehung wird als die Gleichung von Gibbs-Helmholtz bezeichnet.

Diese Beziehung ist bei galvanischen Elementen, welche mit wässerigen Elektrolyten zusammengesetzt, des öfteren der Gegenstand eingehender Prüfung gewesen. In dieser Hinsicht bewegen sich die Arbeiten folgender Autoren: Czapski („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 21, S. 209 [1884]), Gockel („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 24, S. 618 [1885]), Jahn („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 28, S. 21 [1886]; Bd. 28, S. 491; Bd. 28, S. 498, Nernst und Bugarsky, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 14, S. 145 [1897]) u. a. m.

Auf dem Gebiete der geschmolzenen Salze wurde die Theorie von Gibbs-Helmholtz von L. Poincaré („Ann. de Chim. et de

Phys." [6], Bd. 21, S. 344 [1890]), W. Ostwald und Lash Miller („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 10, S. 458 [1892]), angewendet, und schliesslich wurde sie der Gegenstand verschiedener Untersuchungen von R. Lorenz und seinen Schülern.

2. Theorie.

Bezeichnen wir die Änderung der freien Energie mit E, die Änderung der Gesamtenergie mit Q und die absolute Temperatur mit T, so lautet die Gleichung von Gibbs-Helmholtz:

$$E = Q + T\frac{dE}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots \text{(Ia)}$$

Das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung (Ia), das aus dem Produkt des Temperaturkoëffizienten der freien Energie $\frac{dE}{dT}$ in die absolute Temperatur T besteht, stellt den Betrag der in Arbeit nicht umwandelbaren Wärme dar. Diesen Wärmebetrag muss das betreffende chemische System nach aussen abgeben, bezw. von aussen absorbieren, damit der Vorgang isotherm vor sich geht. Deshalb nennt Helmholtz die Grösse $T\frac{dE}{dT}$ die Änderung der „gebundenen Energie" des Systems.

Durch die Gleichung (Ia) sind die Bedingungen gegeben, unter denen die Wärmetönung einer chemischen Reaktion als ein genaues Mass der chemischen Affinität angesehen werden kann. Es wird nämlich $Q = E$ sein, wenn entweder $\frac{dE}{dT} = 0$, oder wenn $T = 0$ ist. Mit anderen Worten, die Wärmetönung wird mit der Änderung der freien Energie identisch sein, 1. wenn die freie Energie von der Temperatur unabhängig ist, 2. aber beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. Wenn $\frac{dE}{dT} < 0$, also negativ ist, was in den überaus meisten Fällen den Tatsachen entspricht, so ist die Änderung der freien Energie kleiner, als die Wärmetönung. In ziemlich seltenen Fällen ist die Änderung der freien Energie grösser als die Wärmetönung. Dies findet statt, wenn $\frac{dE}{dT} > 0$, also positiv ist. In diesem Falle wird das betreffende System die Wärme der Umgebung entziehen und dieselbe in Arbeit umwandeln. Im ersten Falle wird hingegen Wärme an die Umgebung abgegeben.

Die Ermittlung der Änderungen der freien Energie bildet eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie. Zwischen den verschiedenen

Methoden, die hier in Frage kommen können, gestaltet sich experimentell am einfachsten diejenige, die in der Ermittlung der elektromotorischen Kraft einer galvanischen Kette besteht.

Lässt man ein galvanisches Element sich bei konstant gehaltener Temperatur betätigen und ist die elektromotorische Kraft desselben ε Volt, so liefert es beim Durchgang der Elektrizitätsmenge 1 Coulomb ε Volt-Coulomb an elektrischer Energie. Setzt sich dabei im Element 1 Gramm-Molekül der aktiven Stoffe um, so ist nach dem Faradayschen Gesetz die gelieferte elektrische Energie $n \cdot F \cdot \varepsilon$ Volt-Coulomb, wenn n die Wertigkeit der reagierenden Stoffe u nd$F = 96540$ Coulomb, die mit jedem Grammäquivalent des Stoffes sich bewegende Elektrizitätsmenge bedeuten. Die vom Element gelieferte elektrische Energie steht uns frei zur Verfügung. Somit stellt sie ein Äquivalent der maximalen Arbeit dar, die das betreffende elektromotorische System zu leisten vermag, und entspricht demnach der Änderung der freien Energie dieses Systems.

Ersetzen wir daher in der Gleichung (Ia) E durch $n \cdot F \cdot \varepsilon$, so kommen wir zu der Formel

$$n \cdot F \cdot \varepsilon = Q + \left(T \frac{d\varepsilon}{dT}\right) n \cdot F, \quad \ldots\ldots \quad \text{(Ib)}$$

die einen präzisen Ausdruck für die Beziehung zwischen der chemischen Wärme und elektrischen Energie bildet. Um alle in dieser Gleichung vorkommenden Glieder in kalorischem Masse auszudrücken, müssen wir

$$nF = \frac{n \cdot 96540 \cdot 10^7}{419 \cdot 10^5} = n \cdot 23041$$

einsetzen, da 1 Volt-Coulomb, in absolutem Mass ausgedrückt, gleich 10^7 ist und 1 Zimmertemperaturkalorie[1]) gleich $419 \cdot 10^5$ ist.

Auf diese Weise kommen wir zu der Gleichung

$$n \cdot 23041 \cdot \varepsilon = Q + \left(T \frac{d\varepsilon}{dT}\right) n \cdot 23041,$$

die in zweifacher Form verwendet werden kann:

$$Q = n \cdot 23041 \left(\varepsilon - T \frac{dT}{dT}\right) \quad \ldots\ldots \quad \text{(I)}$$

und

$$\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot 23041} + T \frac{d\varepsilon}{dT} \quad \ldots\ldots \quad \text{(II)}$$

Die Gleichung (I) gestattet uns, die Wärmetönung der in einer galvanischen Kette vor sich gehenden Reaktion zu bestimmen, wenn

1) Siehe Plancks „Thermodynamik", S. 38.

wir die elektromotorische Kraft dieser Kette und ihren Temperaturkoëffizienten ermittelt haben. Mit Hilfe der Gleichung (II) können wir umgekehrt die elektromotorische Kraft vorausberechnen, wenn uns ihr Temperaturkoëffizient und die Wärmetönung der betreffenden chemischen Reaktion bekannt sind.

Um den Vergleich durchzuführen, muss man die von den Thermochemikern meist bei gewöhnlicher Temperatur bestimmte Wärmetönung auf höhere Temperatur umrechnen. Hierbei verfährt man folgendermassen:

Nach dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik besteht zwischen der Bildungswärme einer gegebenen Substanz Q_t bei der Temperatur t und der Bildungswärme Q_{t_0} bei einer anderen Temperatur t_0 folgende Relation:

$$Q_1 = Q_{t_0} + m_1 \int_{t_0}^{t} e_1 \, dt + m_2 \int_{t_0}^{t} c_2 \, dt + S_1 + S_2 - \left(m \int_{t_0}^{t} c \, dt + S \right) \text{(III)}.$$

In dieser Gleichung bedeuten:

m_1 und m_2 die Molekular-, bezw. Atomgewichte der reagierenden Bestandteile;

m das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes;

c_1 und c_2 die spezifischen Wärmen der reagierenden Bestandteile;

c die spezifische Wärme des Reaktionsproduktes;

S_1 und S_2 die Summen der molekularen Schmelz- und Verdampfungswärmen der reagierenden Bestandteile;

S die molekulare Schmelzwärme des Reaktionsproduktes.

In der Gleichung (III) ist die äussere Arbeit nicht berücksichtigt, weil an den thermochemischen Daten meist die entsprechende Korrektion angebracht ist.

Die Summe des zweiten, dritten, vierten und fünften Gliedes der rechten Seite der Gleichung (III) stellt die Wärmemenge dar, die zugeführt werden muss, um je 1 Gramm-Molekül, bezw. 1 Grammatom der reagierenden Bestandteile von der Temperatur t_0 auf die Temperatur t zu erwärmen. Die Summe des sechsten und des siebenten Gliedes der rechten Seite der Gleichung (III) stellt die Wärmemenge dar, die zugeführt werden muss, um 1 Gramm-Molekül des Reaktionsproduktes von der Temperatur t_0 auf die Temperatur t zu erwärmen. Bezeichnen wir die erste Wärmemenge mit C_r und die zweite mit C_e, dann haben wir

$$Q_t = Q_{t_0} + C_r - C_e \quad \ldots \ldots \text{(III)}.$$

Beispielsweise soll mit Hilfe der Gleichung (III) aus der Thomsenschen Zahl für die Bildungswärme des Zinkchlorids bei 18° diejenige bei 408° berechnet werden. Die Grösse C_r berechnet sich folgendermassen. Nach Le Verrier[2]) ist die spezifische Wärme des Zinks

zwischen 0 bis 110° = 0,096
„ 110 „ 300° = 0,105
„ 300 „ 400° = 0,122

Daraus berechnet sich die Wärmemenge, deren es bedarf, um 1 Grammatom Zink von 18° auf 408° zu erwärmen, zu

$$65{,}1\,(0{,}096\,[110 - 18^0] + 0{,}105\,[300 - 110^0] + 0{,}122\,[408 - 300^0]) = 2{,}731 \text{ Cal.}$$

Die spezifische Wärme des gasförmigen Chlors bei konstantem Druck ist nach Strecker zwischen 18 — 350° = 0,1155. Daraus folgt die Wärmemenge, deren es bedarf, um 1 Gramm-Molekül Chlor von 18° auf 808° zu erwärmen,

$$70{,}9 \cdot 0{,}1155\,(408 - 18^0) = 3{,}194 \text{ Cal.}$$

Somit ist

$$C_r = (2{,}731 + 3{,}194) \text{ Cal.} = 5{,}925 \text{ Cal.}$$

Für die einigermassen genaue Berechnung der Grösse C_s fehlen uns die entsprechenden physikalischen Daten. Die spezifische Wärme des Zinkchlorids ist nach Regnault zwischen 18 — 100° = 0,13618. Bei höheren Temperaturen ist dieselbe nicht bekannt. Für eine grobe Berechnung der Grösse C_s können wir die spezifische Wärme des Zinkchlorids als konstant annehmen. Dann berechnet sich die Wärmemenge, deren es bedarf, um 1 Gramm-Molekül Zinkchlorid von 18° auf 408° zu erwärmen, zu

$$136 \cdot 0{,}13618\,(408 - 18^0) = 7{,}223 \text{ Cal.}$$

Somit ist

$$C_s = (7{,}223 + S) \text{ Cal.},$$

wenn wir mit S die ebenso unbekannte molekulare Schmelzwärme des Zinkchlorids bezeichnen.

Mit Hilfe dieser Zahlen und der Bildungswärme bei 18° von 97,2 Cal. und der Gleichung (III') berechnet sich die Bildungswärme des Zinkchlorids bei 408° zu

$$(97{,}2 + 5{,}925 - 7{,}223 - S) \text{ Cal.} = (95{,}902 - S) \text{ Cal.}$$

Nehmen wir nun beispielsweise an, nach der Formel von Gibbs-Helmholtz würde sich eine Bildungswärme bei 408° zu 95,869 Cal. ergeben, so ist diese mit der kalorimetrisch gemessenen noch nicht direkt vergleichbar. In ihr ist nämlich noch das Wärmeäquivalent der von der Atmosphäre bei der Vereinigung von

1 Grammatom Zink mit 1 Gramm-Molekül Chlor geleisteten Arbeit vorhanden.

Diese Arbeit beträgt nun in kalorischem Mass mRT Grammkalorien, wenn m die Anzahl der bei der Vereinigung verschwundenen Gasmoleküle bedeutet. Ziehen wir von 95,869 Cal. den von der Atmosphäre geleisteten Arbeitsbetrag $= 2\,(408^0 + 273^0) = 1{,}362$ Cal. ab, so kommen wir zu der Zahl 94,507 Cal., welche mit $(95{,}902 - S)$ Cal. direkt vergleichbar ist. Wäre die molekulare Schmelzwärme des Zinkchlorids S bekannt, so würde man die Übereinstimmung zwischen diesen Zahlen kontrollieren können.

Um die Bildungswärme des Zinkchlorids bei einer noch höheren Temperatur, z. B. bei 468° zu berechnen, muss die latente Schmelzwärme des Zinks berücksichtigt werden. Für 1 g Zink beträgt diese 28,1 Grammkalorien. Somit berechnet sich bei 468° C_r zu

$$65{,}1\,(0{,}096\,[110 - 18^0] + 0{,}105\,[300 - 110^0] + 0{,}122\,[468 - 300^0] + 28{,}1) + 70{,}9 \cdot 0{,}1155\,(468 - 18^0) = 8{,}724 \text{ Cal.}$$

und C_e zu

$$136 \cdot 0{,}13618\,(468 - 18^0) + S = (8{,}334 + S) \text{ Cal.}$$

Daraus folgt, dass die Bildungswärme des Zinkchlorids bei 468°

$$97{,}2 \text{ Cal.} + 8{,}724 - 8{,}334 - S = (97{,}59 - S) \text{ Cal.}$$

beträgt.

Eines der interessantesten Resultate, welches man bei der Untersuchung der Änderung der freien Energie bei der Bildung von geschmolzenen Metallhaloïden findet, besteht darin, dass sich der Temperaturkoëffizient über sehr grosse Temperaturintervalle, zuweilen vom Schmelzpunkt des Elektrolyten bis zu dessen Siedepunkt als konstant, bezw. nahezu konstant ergibt. Dies kann wohl kaum auf Zufälligkeiten beruhen, sondern es muss dem eine tiefere Ursache zu Grunde liegen.

R. Lorenz („Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 22, S. 241 [1899]) versuchte derselben durch folgende Betrachtung näher zu kommen:

Differenziiert man die Gleichung

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

nach T, so ergibt sich

$$\frac{dA}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT}\left(T\frac{dA}{dT}\right);$$

dies ergibt

$$-\frac{dU}{dT} = T\frac{d^2A}{dT^2}.$$

Ist nun $\frac{d^2A}{dT^2} = 0$, so wird $-\frac{dU}{dT} = 0$ und also $U =$ konstant.

Solange sich der Temperaturkoëffizient mit der Temperatur nicht ändert, ist die Wärmetönung der Reaktion konstant. Es bedeutet dies, dass die Molekularwärme der entstandenen Verbindung jeweilen der Summe der Atomwärmen derselben gleich ist.

Nach Naumann-Kopp gilt ja für feste Substanzen etwas Ähnliches. Bei einem System wie z. B. $\begin{array}{c|c|c} Pb & PbBr_2 & Br_2 \\ \text{flüssig} & \text{fest} & \text{gasf.} \end{array}$ könnte die Gültigkeit dieser Regel gegenüber dem System $\begin{array}{c|c|c} Pb & PbBr_2 & Br_2 \\ \text{fest} & \text{fest} & \text{fest} \end{array}$ auf dem Zufall beruhen, dass die Verschiedenheit der spezifischen Wärme des flüssigen Bleis vom festen Blei gerade so gross ist wie diejenige des gasförmigen Broms vom festen und ihre Änderungen gleich sind. Ein derartiger Zufall hört aber auf, sobald, wie bei den untersuchten Systemen, der Elektrolyt flüssig wird. Hier müssen also die zu Grunde liegenden Beziehungen komplizierter liegen. Die Änderungen der spezifischen Wärme der reagierenden Bestandteile mit der Temperatur sind immer nahezu dieselben wie diejenigen der entstandenen Stoffe. Insbesondere scheint dies eine Eigenschaft der Kombinationen

Metall	Elektrolyt	Halogen
fest oder flüssig	flüssig	gasf.

zu sein.

Die allgemeine thermodynamische Formel für die Änderung der Gesamtenergie lautet:

$$U_t = U_0 + S_1 + S_2 + \ldots\ldots + m_1 \int_{t_0}^{t} c_1\, dt + m_2 \int_{t_0}^{t} c_2\, dt + \ldots\ldots$$

$$- S'_1 - S'_2 - \ldots\ldots - m_1' \int_{t_0}^{t} c_1'\, dt - m_2' \int_{t_0}^{t} c_2'\, d - t \ldots\ldots$$

In dieser Gleichung bedeuten die Zeichen dasselbe wie schon oben (S. 184) angegeben.

Hieraus folgt, dass U_t dann konstant ist, wenn

$$m_1 \int_{t_0}^{t} c_1\, dt + m_2 \int_{t_0}^{t} c_2\, dt + \ldots\ldots - m_1' \int_{t_0}^{t} c'_1\, dt - m_1' \int_{t_0}^{t} c_2'\, dt$$

gleich Null oder gleich einer Konstanten ist. In jedem Falle ergibt sich durch die Differenziierung dieses Ausdruckes:

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 + \ldots\ldots - m_1' c_1' - m_2' c_2' - \ldots\ldots = 0.$$

Für eine binäre Verbindung also:

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 - mc = 0,$$

d. h. die Molekularwärme des entstandenen Produktes ist der Summe der Atomwärmen der reagierenden Bestandteile gleich.

Es könnte aber auch U_t nicht vollkommen, sondern nur nahezu konstant sein und

$$m_1 \int_{t_0}^{t} c_1 \, dt + m_2 \int_{t_0}^{t} c_2 \, dt - m \int_{t_0}^{t} c \, dt = \varepsilon \cdot \varphi(t)$$

gesetzt werden. In diesem Ausdrucke bedeutet ε eine kleine Grösse. Er besagt, dass nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur vorhanden ist. Dann ist nach der Differenziierung

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 - mc = \varepsilon \cdot \varphi'(t)$$

und der letztere Ausdruck ist abermals sehr klein, wodurch also wiederum ein dem obigen ähnliches Gesetz zum Vorschein kommt.

Bedenkt man ferner, dass stets die Beziehung besteht

$$m_1 + m_2 = m,$$

so ergibt sich

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = (m_1 + m_2) c$$

oder die spezifische Wärme des entstandenen Produktes zu

$$c = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2}.$$

Es gilt also für derartige Systeme für die spezifische Wärme mit sehr grosser Annäherung die sogen. thermochemische Mischungsregel.

Ausser dem theoretischen Interesse, das diese von R. Lorenz angestellte Betrachtung bietet, erweist sich dieselbe für die Verwertung von Beobachtungen als nützlich. Findet man nämlich bei der Untersuchung irgend eines chemischen Systems experimentell den Temperaturkoëffizienten der freien Energie konstant, so ergibt sich aus dem hier Dargelegten, dass man für die Umrechnung der thermochemisch gefundenen Wärmetönungen auf höhere Temperaturen in diesen Fällen am besten tut, die Glieder, welche den Einfluss der Änderung der spezifischen Wärmen mit der Temperatur in der Umrechnungsformel zum Ausdruck bringen, einfach zu vernachlässigen. Nach dem hier Dargelegten wird der Fehler, den man begeht, kleiner sein, als wenn man die meist noch lückenhaften und sich oft widersprechenden Bestimmungen der spezifischen Wärmen bei höheren Temperaturen dazu benutzt. Von dieser Regel ist in den folgenden Abschnitten öfters Gebrauch gemacht.

Von theoretischer Wichtigkeit ist ferner noch die Beziehung, welche sich zwischen den Werten der elektromotorischen Kraft (freien Energie), den Depolarisationsphänomenen (siehe S. 47) und den Werten des Temperaturkoëffizienten ergibt. Es dürfte wohl eine bisher ziemlich allgemein verbreitete Ansicht gewesen sein, dass, wenn in einem chemischen System freie Energie und Temperaturkoëffizient bestimmt sind, und die aus diesen berechnete Wärmetönung der stromliefernden Reaktion mit der auf thermochemischem Wege ermittelten übereinstimmt, hieraus der Schluss berechtigt sei, dass freie Energie und Temperaturkoëffizient richtig ermittelt sind. Wenn also z. B. die Bestimmung der elektromotorischen Kraft und der Temperaturkoëffizienten aus irgend welchen Gründen unsicher ist, so hätte man in diesen Fällen eine Kontrolle der erhaltenen Resultate dadurch, dass man aus den gefundenen elektromotorischen Kräften und deren Temperaturkoëffizienten die Wärmetönung berechnet und dieselbe mit der thermochemisch bestimmten in Vergleich setzt. Bei Übereinstimmung der Resultate dürfte man auf die Richtigkeit der gemessenen elektromotorischen Kraft und deren Temperaturkoëffizienten schliessen. Ohne Zweifel ist eine derartige Betrachtungs- und Schlussweise in vielen Fällen sehr berechtigt. Allein speziell bei der Untersuchung der Änderung der freien Energie bei der Bildung geschmolzener Halogenverbindungen aus Metall und Chlor liegen Verhältnisse vor, welche die Schlussweise zu einer unberechtigten machen. Hierauf hat R. Lorenz („Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 23, S. 97 [1900]) aufmerksam gemacht. Wie in dem Kapitel „Polarisationen" dargelegt wurde (siehe S. 45), wirken die Depolarisationserscheinungen (Löslichkeit der Metalle in ihren Schmelzen, Metallnebelbildung, Diffusion der Metallnebel, Wirbelbewegungen, Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Stoffe) derart, dass die zu messende elektromotorische Kraft eines solchen Systems erniedrigt wird, während gleichzeitig der Temperaturkoëffizient vergrössert wird. Diese Tatsache findet sich dort ausführlich („Störung durch Depolarisation") begründet. Man kann also mehrere fehlerhafte Beobachtungsreihen erhalten, bei denen jeweils zu den kleineren elektromotorischen Kräften grössere Temperaturkoëffizienten, und umgekehrt, gehören. Führt man nun mit diesen Daten die Berechnung der Wärmetönung nach der Formel von Gibbs-Helmholtz aus, so erhält man **ungefähr** dieselben Resultate, weil die kleineren elektromotorischen Kräfte mit den grösseren Temperaturkoëffizienten kombiniert sind, und umgekehrt. Nimmt man hinzu, dass die thermochemischen Daten selbst nicht so genau bestimmt sind, dass eine Umrechnung auf höhere Tempera-

turen mit gehöriger Exaktheit durchgeführt werden könnte, so ergibt sich ohne weiteres, dass die Formel von Gibbs-Helmholtz durchaus nicht empfindlich genug ist, um eine derartige Frage bei den geschmolzenen Salzen zur Entscheidung zu bringen. Würde man im Besitze ganz ausserordentlich genauer thermochemischer Daten sein, so würde etwas Derartiges schon weit eher möglich sein. Ein Beleg für die hier ausgesprochene Ansicht findet sich weiter unten bei Wiedergabe der Arbeit von R. Lorenz und R. Suchy (siehe Silberchlorid) angeführt.

3. Untersuchungen von L. Poincaré und W. Ostwald.

L. Poincaré („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 21, S. 344 [1890]) bestimmte die elektromotorische Kraft einiger aus geschmolzenen Salzen zusammengestellten Ketten, die nach dem Typus des Daniell-Elementes zusammengesetzt waren. Die Theorie wird von Poincaré folgendermassen auseinandergesetzt: Nehmen wir an, die Kette sei der Sitz einer chemischen Reaktion, welche eine gewisse Wärmemenge q für ein Äquivalent des gebildeten Stoffes entwickelt. E. Becquerel glaubte durch seine Versuche dargetan zu haben, dass diese gesamte Wärme dazu verwendet würde, um den Strom zu erzeugen, und dass die elektromotorische Kraft der Kette sich a priori berechnen lasse nach der Formel:

$$E = 4{,}17 \cdot q \cdot 0{,}1035 \cdot 10^{-4} = \frac{q}{10000} \cdot 0{,}432.$$

Das elektrochemische Äquivalent ist hier zu $0{,}1035 \cdot 10^{-4}$ angenommen.

Eine Reihe von Forschern hat gezeigt, dass dieses Gesetz unrichtig ist (Favre, Raoult) und Helmholtz gab die Erklärung dafür. Er findet, dass die wahre elektromotorische Kraft nicht gleich ist E, sondern dass die wahre elektromotorische Kraft E' ist:

$$E' = E + T\frac{dE'}{dT}.$$

Anderseits gelangte Lippmann („Compt. rend." Bd. 99, S. 895) unter Anwendung derselben Prinzipien zur selben Zeit zu folgender Beziehung. Bezeichnet c die spezifische Wärme des Systems, m die Quantität Elektrizität, welche hindurchgeht, so gilt die Formel:

$$\frac{I}{T}\frac{dc}{dm} = K\frac{d^2E}{dT^2}.$$

Poincaré sucht diese Formeln zu bestätigen und misst zu diesem Zwecke zunächst die Kette

Zink, fest | geschm. Zinkchlorid | geschm. Zinnchlorür | geschm. Zinn.

Das Element wurde in der Weise hergestellt, dass ein Gefäss mit geschmolzenem Zinkchlorid angefüllt wurde. In dieses tauchte ein poröses Diaphragma ein, das mit geschmolzenem Zinnchlorür gefüllt war. Die so erhaltene Kette erwies sich als sehr konstant und konnte sogar längere Zeit geschlossen gehalten werden.

Das Lippmannsche Theorem lehrt, dass in einer reversiblen Kette, in welcher die elektromotorische Kraft unabhängig von der Temperatur ist, der Durchgang der Stromquantität I keine Änderung der spezifischen Wärme des Systems hervorbringt. Indem also der Strom in der Kette die Substitution eines Äquivalents an der einen Elektrode durch 1 Äquivalent an der anderen Elektrode vornimmt, wird hierdurch die spezifische Wärme des Systems nicht geändert, und es ist demgemäss das Gesetz von Woestyn hier anwendbar. Das Gesetz von Woestyn sollte nicht völlig für den Fall der geschmolzenen Salze gelten, wie Poincaré hervorhebt, doch besitzen die beiden angewendeten Salze analoge Zusammensetzung, ihr Schmelzpunkt liegt sehr nahe beisammen, und nach den Bemerkungen von Person („Ann. de Chim. et de Phys." [3], Bd. 24) kann angenommen werden, dass das Gesetz ungefähr gültig ist. Anderseits gehorcht sowohl das feste Zink als auch das geschmolzene Zinn dem Gesetz von Dulong und Petit, die spezifische Wärme des geschmolzenen Zinns ist nicht sehr verschieden von derjenigen des festen Zinns.

Folgende Tabelle enthält die Mittelwerte aus je fünf Einzelbeobachtungen an zwei derartigen Elementen.

Temperatur	Element 1 Volt	Element 2 Volt
270	0,354	0,356
280	0,355	0,356
290	0,355	0,355
300	0,355	0,354
310	0,354	0,356
320	0,354	0,354
330	0,355	0,354
340	0,356	0,356
350	0,354	0,355

Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist also unabhängig von der Temperatur.

Umgekehrt muss bei einem Element, bei welchem die spezifische Wärme sich ändert, die elektromotorische Kraft von der Temperatur abhängen. Dies ist der Fall in der Kombination

Zink | Zinkchlorid, geschmolzen | Silberchlorid, fest | Silber.

Der Versuch zeigt, dass bei 300° C. ein derartiges Element eine elektromotorische Kraft von 0,35 Volt besitzt, bei 400° C. hingegen 0,39 Volt.

Poincaré berechnet dann noch die Reaktionswärme des Zink | Zinn-Elementes und findet sie mit der elektromotorischen Kraft in Übereinstimmung.

W. Ostwald unternahm in Gemeinschaft mit Lash Müller (Lash Müller, „Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 10, S. 459 [1892]) eine Untersuchung über die Formel von Gibbs-Helmholtz, weil trotz der Arbeiten von Czapski, Jahn, Gockel (S. 181), welche die Theorie von Gibbs-Helmholtz experimentell bestätigten, die Chemiker sich gegen diese Formel ganz besonders in dem Falle sträubten, dass die Kette beim Schmelzpunkt einer ihrer Elektroden arbeitet. Wäre nämlich die elektromotorische Kraft eines Elementes der Wärmetönung der darin sich abspielenden chemischen Reaktionen proportional, so müsste die elektromotorische Kraft des Elementes beim Schmelzpunkt einer der Elektroden einen Sprung machen, da ja die Wärmetönung an diesem Punkte einen Sprung macht, indem die Reaktionswärme um die Schmelzwärme der betreffenden Elektrode vermehrt oder vermindert wird. Dass ein solcher Sprung stattfände, wurde sogar in der Tat behauptet (Gore, „Philosophical Magazine" [5], Bd. 32, S. 27 [1891]; Regnauld, „Compt. rend.", Bd. 86, S. 1457 [1878]). Um die Richtigkeit der Behauptung einzusehen, dass die elektromotorische Kraft eines Elementes beim Schmelzpunkt einer Elektrode keine Änderung erfahren kann, denke man sich ein Element aufgebaut, welches beide Elektroden aus demselben Metall enthält, also z. B. das Element Zink | Zinksalz | Zink. Sind beide Elektroden auf gleicher Temperatur und beide Zinkelektroden z. B. fest, so wird alles ausgeglichen sein und das so vorgerichtete Element wird, wie bekannt, keine elektromotorische Kraft besitzen. Denken wir uns nun beide Elektroden gleichmässig auf die Schmelztemperatur des Zinks erwärmt, so wird an diesem Verhalten nichts geändert werden. Denken wir uns aber nunmehr bei der Schmelztemperatur die eine Elektrode noch fest, während die andere bei derselben Temperatur bereits flüssig wäre, so würde der Strom nach der Thomsonschen Regel, der nun entstehen müsste, in dem Element von der flüssigen zur festen Elektrode fliessen. Würden wir nun das Element

sich längere Zeit betätigen lassen, so würden wir elektrische Energie gewinnen, während gleichzeitig die flüssige Elektrode verbraucht würde und die feste Elektrode vermehrt werden würde. Wir könnten nun von der festen Elektrode immer wieder etwas herausnehmen, dasselbe zum Schmelzen bringen und im geschmolzenen Zustande wieder zu der flüssigen Elektrode hinzufügen. Selbstverständlich würden wir hierzu Wärme verbrauchen. Allein es muss bemerkt werden, dass das feste Metall, welches von der festen Elektrode weggenommen wurde, bereits die Schmelztemperatur besässe; es wäre also nur erforderlich, bei dieser konstanten Temperatur dem festen Metalle die Schmelzwärme wieder hinzuzufügen und dann wäre es schon wieder zur Arbeitsleistung in dem Elemente bereit. Mit anderen Worten, wir könnten bei konstanter (Schmelz-) Temperatur mit Hilfe von fortwährend zugeführten Wärmemengen fortlaufend Arbeit erzeugen. Dies widerspricht aber dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie, welcher aussagt, dass Wärme nur Arbeit leisten kann, wenn sie von höherer auf niedere Temperatur übergeht.

Mit Hilfe der Formel von Gibbs-Helmholtz kann man aber voraussehen, welche Änderung in einem derartigen galvanischen Element vor sich gehen muss. Das Glied $T\frac{d\varepsilon}{dT}$ in dieser Formel stellt, wie erwähnt (S. 182), diejenige Wärmemenge dar, die dem Element zugeführt, bezw. demselben entnommen werden muss, damit der Vorgang isotherm verläuft. Bezeichnet man diese mit q, so ist $T\frac{d\varepsilon}{dT}=\frac{q}{nF}$ und $\frac{d\varepsilon}{dT}=\frac{1}{T}\frac{q}{nF}$. Nun ändert sich q sprungweise bei dem Schmelzpunkt um den Betrag der molekularen Schmelzwärme des betreffenden Metalles. Also muss bei dem Schmelzpunkt der Temperaturkoëffizient der elektromotorischen Kraft sich sprungweise ändern, aber nicht die elektromotorische Kraft selbst. Für die feste Elektrode ist bei der Schmelztemperatur $\frac{d\varepsilon}{dT}=\frac{1}{T}\frac{q}{nF}$, für die flüssige $\frac{d\varepsilon'}{dT}=\frac{q\pm m}{T\cdot nF}$, wenn mit m die mol. Schmelzwärme des betreffenden Metalles bezeichnet wird. Somit ist die Änderung des Temperaturkoëffizienten $\frac{d\varepsilon}{dT}-\frac{d\varepsilon'}{dT}=\frac{\pm m}{T\cdot nF}$.

Lash Miller untersuchte nun verschiedene derartige Kombinationen. Die Versuchsanordnung war folgende: In einem grösseren Probierröhrchen (siehe Fig. 56) wurde eine Kette gebildet aus einem

passenden Elektrolyten und zwei Metallen, von denen eines bei der zu erreichenden Versuchstemperatnr schmelzbar war. Um durch den Schmelzpunkt des letzteren die Spannung bequem verfolgen zu können, wurde es in einem trichterförmig erweiterten Gefässe geschmolzen und mittels eines durch den kapillaren Stil des Rohres hindurchgehenden Platindrahtes mit dem Elektrometer in Verbindung gesetzt. Das Gefäss eines Thermometers wurde direkt in das geschmolzene Metall eingetaucht, die zweite Elektrode möglichst nahe gebracht und das Probierrohr samt Inhalt in einem passenden Heizkörper aufgestellt. Der Potentialunterschied wurde nach der Kompensationsmethode gemessen, wobei ein Kapillarelektrometer als Nullinstrument diente. Eine Reihe von Bestimmungen wurden mit langsam steigender und langsam fallender elektromotorischer Kraft ausgeführt. Folgende Kombinationen wurden untersucht.

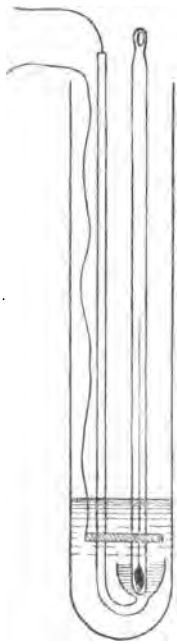


Fig. 56.

Blei | Zinkchlorid + Kaliumchlorid | Silber. Um den Elektrolyt herzustellen, wurde zu Zinkchlorid so lange Kaliumchlorid hinzugefügt, als noch eine Erniedrigung des Schmelzpunktes eintrat (etwa 255°). Die Silberelektrode wurde vorher mit einer Schicht von Chlorsilber überzogen. Hier erwies es sich als nötig, mit sehr reinem Blei zu arbeiten; das käufliche plumbum purissimum ergab sehr schwankende Zahlen. Das Blei wurde nach Stass aus Bleichlorid und Cyankalium dargestellt. Der Strom ging vom Blei zum Silber.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung
334	106	323	109	298	112
332	107	322	109	295	113
330½	107	320	110	292	114
330	107	318½	110	289	114
329	107	317½	110	287	115
328	107	317	110	285	116
327	108	316½	112	282	118
326	108	316	112	280	120
325	108	313	111	275	122
324	108	306	111	272	122
323½	108	301	112		

Die unter „Spannung“ angegebenen Werte geben mit 1,26 multipliziert Millivolt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass bei 316,5°, dem Schmelzpunkte des Bleies (am benutzten Thermometer), eine vorübergehende Erhöhung der Spannung um ein bis zwei Tausendstel Volt stattfindet, während nach der Thomsonschen Rechnungsweise eine bleibende Abnahme von 25 Tausendstel Volt stattfinden sollte.

Zinn | Nitratgemisch | Silber. Als Elektrolyt diente ein Gemisch von ungefähr gleichen Molekeln der Nitrate von Kalium, Natrium und Calcium, dessen Schmelzpunkt bei 185° lag. Der Strom ging vom Silber zum Zinn. In diesem Falle ergab sich der Temperaturkoëffizient als sehr gering, die Spannung blieb konstant bei 0,290 Volt zwischen 268° und 200°, der Schmelzpunkt des Zinns lag bei 225° und war am Elektrometer nicht zu erkennen.

Ähnliche Versuche wie diejenigen von Ostwald und Lash Miller ergaben sich nebenher bei der Messung der freien Energie der zahlreichen Ketten, welche von R. Lorenz und seinen Schülern an geschmolzenen Salzen durchgeführt wurden. Die Versuche von Ostwald und Lash Miller wurden auf diese Weise wiederholt mit Erfolg zu der Bestimmung von Schmelz- und Verdampfungswärmen auf elektrometrischem Wege angewendet. Auf diese Versuche wird im folgenden bei Besprechung der einzelnen Ketten Bezug genommen.

4. Bleichlorid.

Die Änderung der freien Energie bei der Bildung von geschmolzenem Bleichlorid aus Blei und Chlor bei höheren Temperaturen wurde zuerst von R. Lorenz und V. Czepinski aus den Polarisationsentladungen einer Zelle, in welcher geschmolzenes Bleichlorid elektrolysiert wurde, versuchsweise berechnet. Die Versuche sind hier bereits unter „Polarisationen“ (siehe S. 23) wiedergegeben. Die dort angewendete Versuchsanordnung gestattete noch nicht, zu Werten der Polarisationsentladung zu gelangen, welche als frei von den störenden Einflüssen der Depolarisation (siehe S. 45) angesehen werden dürfen. In einer besseren Versuchsanordnung, in der diese Fehler als eliminiert angesehen werden dürfen, weil die Anordnung auf das Faradaysche Gesetz hin untersucht und richtig befunden worden ist (siehe S. 53 und Teil II, S. 99), haben dann R. Lorenz und O. H. Weber (O. H. Weber, „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 21, S. 305 [1899]) diese Versuche nochmals wiederholt. Im folgenden sollen nur diese Resultate wiedergegeben werden.

Bei den Versuchen von Lorenz und Weber wurde als Gefässmaterial durchweg Porzellan verwendet, das von der Königl. Preuss. Porzellanmanufaktur in Berlin geliefert wurde. Nach vielen Vorversuchen mit verschieden geformten Öfen und Gefässen wurde endlich folgende Versuchsanordnung als die brauchbarste gefunden. In einem 5 cm weiten und 25 cm hohen, unten rund geschlossenen Rohr befanden sich zwei Rohre, nach der Art gebogen, wie sie Lash Miller und W. Ostwald und dann auch R. Lorenz und Czepinski zur Messung von Ketten nach dem Daniell-Typus verwendet hatten (siehe S. 109, Fig. 23); die Länge des einen Schenkels betrug (von dem äussersten Punkt der Krümmung an gerechnet) 30 cm, die des anderen 5 cm; der innere Durchmesser war in den geraden Teilen etwa 8 mm, in den gebogenen oft nur bis 4 mm, da hier die Wandstärke ausserordentlich vergrössert war. Diese Verengerung erweist sich als sehr nützlich, da die Diffusion der Schmelze aus den verschiedenen Elektrodenräumen dadurch etwas mehr verhindert wird. In das weitere Rohr kam nun der Elektrolyt in solcher Menge, dass er in geschmolzenem Zustand etwa 7 oder mehr Centimeter hoch darin stand, so dass also über der Mündung des kleineren Schenkels des gebogenen Rohres noch eine zur guten Stromleitung vollständig genügende Schicht der Schmelze lag. In die längeren Schenkel kamen die Kohle-Elektroden, von denen die Kathode so tief als möglich, die Anode dagegen nur etwa in die halbe Höhe der Schmelze im Schenkel eingetaucht wurde. Dadurch wurde erreicht, dass die Kathode stets in Berührung mit dem bei der Elektrolyse abgeschiedenen Metall, die Anode stets mit Gas gesättigt war. Diese Versuchsanordnung unterscheidet sich von derjenigen von Lorenz und Czepinski (S. 23) durch eine schärfere Trennung von Anoden- und Kathodenraum, und ist von prinzipieller Bedeutung.

Die verwendeten Kohle-Elektroden waren in der Regel Dochtkohlen ohne Dochtfüllung von 4 mm Durchmesser. Um einen guten Kontakt zu erhalten, wurden die herausragenden Enden (gewöhnlich war der ganze angewendete Kohlenstab 40 cm lang) mit Stanniol umwickelt und dann die Schrauben der Klemme fest angezogen. Die als Anode verwendete Kohle erwies sich gewöhnlich als ziemlich stark korrodiert, stets war sie aus der zylindrischen in eine konische Form übergegangen. Von absorbiertem Wasserdampf wurden die Kohlen kurz vor dem Versuch durch Ausglühen befreit.

Als Thermometer diente das Platin — Platin-Rhodium-Thermoelement. Zur Isolation der beiden Drähte voneinander wurde eine Porzellankapillare, und zum Schutz der Lötstelle ein unten geschlossenes

Porzellanrohr mit einer Wandstärke von 1 mm (beide Rohre 50 cm lang) benutzt (siehe S. 13, Fig. 2). War bei einem Versuch das äussere Rohr gesprungen, so wurde die Lötstelle abgeschnitten und nach sorgfältiger Reinigung der Drahtenden wieder im Knallgasgebläse eine neue Lötstelle gebildet. Diese besass stets wieder die gleiche Eigenschaft, so dass auf vollkommene Homogenität der beiden Drähte geschlossen werden durfte.

Möglicherweise liegt in der Anwendung des Porzellans als Schutzmittel eine Fehlerquelle. Infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Porzellans zeigt sich eine Hysteresis der Temperatur der Lötstelle gegen die Temperatur der Schmelze, die besonders beim raschen Erwärmen bedeutende Werte erreichen kann. Es ist hier aber noch eine zweite Hysteresis vorhanden, im gleichen Sinne, so nämlich, dass die Schmelze in den zwei gebogenen Porzellanrohren weniger rasch erhitzt wird, als das in der, die Wärme ziemlich gut leitenden Schmelze steckende Thermoelement angibt, dessen Schutzrand etwas weniger dick ist. Diese Fehler gleichen sich ungefähr aus, indem beim langsamen Abkühlen des gesamten Inhalts des äusseren Rohres die Hysteresis der vom Galvanometer angegebenen Temperatur (gegenüber der wirklichen in der Schmelze) im Porzellanrohr des Thermoelementes dieselbe oder sehr ähnlich ist, wie die der Temperatur in den die Kohle-Elektroden enthaltenden gebogenen Rohren.

Um das Galvanometer des Thermoelementes, das die zweite Lötstelle enthält, nicht zu grossen Temperaturschwankungen infolge der Nähe des Heizofens auszusetzen, wurden an die beiden Drähte des Pyrometers je etwa 1 m lange, starke kupferne Zuleitungsdrähte mit Klemmen angesetzt.

Das grosse Porzellanrohr wurde mit Asbestpapier gut umwickelt bis nahe zum oberen Rande, dann in die Mitte eines Tiegels aus feuerfestem Ton (Salamandertiegel) gestellt und der Zwischenraum in der Regel mit einem Gemisch aus Sand und Kieselgur, oder mit Sand allein, ausgefüllt. Nur bei den Versuchen, bei denen über 1000° erhitzt wurde, musste der Sand durch Graphitpulver ersetzt werden, weil oberhalb 1000° der angewendete Sand so erweichte, dass beim Abkühlen Tiegel, Füllmasse und Porzellanrohr nicht mehr voneinander zu trennen waren. Gewöhnlich stak das Rohr 9 bis 10 cm tief im Sand, so dass also stets die erhitzte Sandschicht das Niveau der Schmelze im Rohr überragte. Die ganze Anordnung ist in Fig. 57 dargestellt. Über den Schamottedeckel des Ofens kamen noch einige Asbestplatten zu liegen, die sich ziemlich dicht an die Umhüllung des Porzellanrohres anlegten, so dass die

Flammen den herausragenden Teil des letzteren nicht berühren konnten.

Beim Anheizen des ganzen Systems wurde anfangs so verfahren, dass etwa 2 Stunden lang mit der leuchtenden Flamme erhitzt wurde. Man gelangt so langsam bis zu etwa 300 bis 400°. Später wurde direkt in 1 bis $1^1/_2$ Stunden von der Zimmertemperatur auf

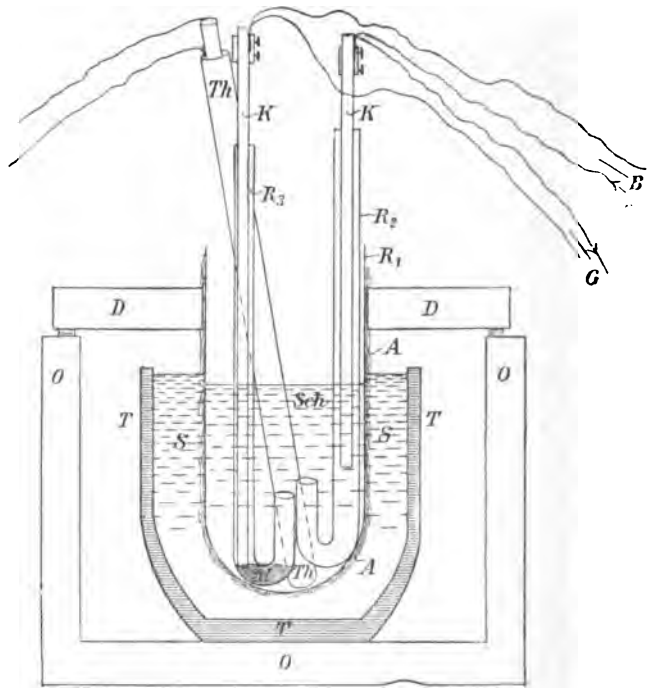


Fig. 57.

Erklärung der Zeichen.

O = Ofen. D = Deckel (beide aus Schamotte). T = Tiegel. S = Sandfüllung desselben. R_1 = Grosses (äusseres) Porzellanrohr, mit A = Asbestbekleidung. R_2 = Anodenrohr, R_3 = Kathodenrohr, die entsprechenden Kohle-Elektroden K enthaltend. Sch = Schmelze. Th = Thermoelement im Porzellanrohr. M = Metallregulus. B = Stromleitung von der Batterie, G zum Galvanometer.

800 bis 900° erhitzt, da dieses Porzellan das rasche Erwärmen in der Sandmasse gut erträgt. Es wurde dann, unter Aufwendung des ganzen verfügbaren Gas- und komprimierten Luftstromes so lange weiter geheizt, bis der Elektrolyt zum Sieden gebracht war, d. h. bis zu einer Temperaturkonstanz während 5 Minuten. Dann wurde der Brenner vom Ofen weggenommen, Gas- und Luftzufuhr abgestellt und hierauf endlich vor die Mündung des Ofens ein Pfropf aus zusammengewickeltem Asbestpapier gesteckt. In den hierauf folgenden 3 bis 10 Minuten erfolgt der Temperaturausgleich in der gesamten Sandmasse und Schmelze; da alle überschüssige Wärme im Sande

nur zur weiteren Unterhaltung der Verdampfung verwendet wurde, konnte die Temperatur nach dem Löschen der Flammen nicht mehr steigen. Ein Versuch zeigte, dass unter diesen Umständen auch die Temperatur der Elektroden die gleiche war; übrigens betrugen auch während des Anheizens die Werte der elektromotorischen Kraft der allfällig auftretenden Thermoströme nie mehr als 0,03 Volt. Um diese Fehlerquelle, sowie die Temperaturhysteresis zu vermeiden, wurde stets die Polarisation nur bei sinkender Temperatur gemessen. Die Geschwindigkeit der Abkühlung des Systems illustriert z. B. folgendes Protokoll (aufgenommen an $CdCl_2$).

1. Anheizen.		2. Abkühlung.	
$2^h 55'$	307^0	$3^h 43'$ (Flammen gelöscht)	964^0
$3^h 20'$	660^0	$3^h 45'$	964^0
$3^h 33'$	961^0	$3^h 57'$	917^0
$3^h 36'$	962^0	$4^h 04'$	867^0
$3^h 39'$	963^0	$4^h 28'$	687^0
$3^h 40'$	964^0 = Siedepunkt	$4^h 45'$	580^0

Um die elektromotorische Kraft zu bestimmen, wurde die Polarisationszelle durch einen Ausschalter und Kommutator mit dem Galvanometer verbunden. Das angewendete Galvanometer war ein d'Arsonval-Galvanometer von M. Th. Edelmann in München, das nach Lorenz (siehe S. 72) so eingerichtet ist, dass es auch bei unendlich schwachen Strömen nahezu aperiodisch ist. Zu jeder Messung wurde das Galvanometer mit einem Normal-Clark-Element aus der Reichsanstalt geeicht; für die elektromotorische Kraft dieses Elementes waren 1,4340 bis 0,0012 $(t^0 - 15)$ Volt angegeben. Dass der Widerstand der Polarisationszelle gegenüber dem Graphitwiderstand vernachlässigt werden darf, zeigt z. B. folgende Tabelle (aufgenommen an $CdCl_2$).

Gesamtwiderstand der Zelle + 3 m Zuleitungsdrähte:

620^0	32 Ω (roh gemessen)
650^0	31 Ω
700^0	29 Ω
750^0	26 Ω

Die ganze Schaltung bestand aus drei Stromkreisen. Der erste enthielt die Akkumulatorenbatterie mit einer Gesamtspannung von 24 Volt, die den zur Elektrolyse nötigen Strom lieferte, einen Regulierwiderstand, das Ampèremeter, im Nebenschluss einen doppelpoligen Ausschalter, der die Benutzung des Voltmeters gestattete, und schliesslich die Polarisationszelle. Alle Instrumente standen auf Glas

oder Porzellan, das Galvanometer ausserdem auf einer 2 cm dicken Paraffinplatte. Der zweite Stromkreis enthielt die Polarisationszelle, den Kommutator und den doppelpoligen Umschalter, wodurch die Verbindung von Polarisationszelle, Graphitwiderstand und Galvanometer bewerkstelligt war. Der dritte Stromkreis bestand aus dem Gebrauchsclark.

Nachdem festgestellt war, dass die Grösse der Intensität des elektrolysierenden Stromes bei diesen Polarisationsmessungen irrelevant ist, war es wichtig, zu erfahren, ob von vornherein eine grosse Menge des Metalles schon vorhanden sein müsse. Es erwies sich das nicht als notwendig, so z. B. ergab das Bleichlorid beim Siedepunkt nach 8 Ampèreminuten sogar schon eine etwas höhere elektromotorische Kraft der Polarisation, als in der darauffolgenden Messreihe bei derselben Temperatur, wo eine Bleimenge entsprechend etwa einer Ampèrestunde oder mehr niedergeschlagen war.

Die Messungen gingen folgendermassen vor sich. Die Substanz wurde in dem Rohrsystem bis zum Siedepunkt erhitzt und dann mit der Elektrolyse begonnen. In der Regel war die Stromstärke um 1 Ampère gelegen. Höhere Werte zeigten an, dass eines oder beide der gebogenen Rohre während des Erhitzens gesprungen waren; die Messung der Polarisation wurde aber auch dann noch vorgenommen, um die hierbei auftretenden Depolarisationsvorgänge (siehe S. 48) zu studieren. — Die Dauer der anfänglichen Elektrolyse wurde von 6 bis 20 Ampèreminuten variiert, auch bei Anwesenheit von Reguli aus früheren Versuchsreihen wurde nochmals, um einerseits eine frische Metalloberfläche und anderseits eine Sättigung der Gaselektrode zu bewirken, einige Minuten elektrolysiert. Dann wurden die Flammen gelöscht und von hier an in Intervallen von 10 zu 10, später, wenn das raschere Sinken der Temperatur eintrat, von 20 zu 20° die Grösse der Polarisation beobachtet.

Die Temperaturablesungen am Galvanometer können bis auf 1 bis 2° genau gelten. Es wurde beobachtet, wieviel Zeit eine Ablesung (vom Einschalten des Polarisationsstromes ins Galvanometer bis zum konstanten Ausschlag) dauerte und bestimmt, wieviel Graden Temperaturunterschied diese Zeit entspricht; dann wurde entweder die entsprechende Zahl Grade vorher die Einschaltung vorgenommen, so dass der Zeitpunkt der Ablesung mit dem zusammenfiel, wo die Nadel des Temperaturgalvanometers den betreffenden Ausschlag von n Grad (ein bestimmter Teilstrich) angab, oder es wurde eine bestimmte Temperatur abgelesen und davon die Zahl Grade abgezählt, um die

während der Zeit der Polarisationsgalvanometerablesung die Temperatur sich änderte.

Die Messungen wurden, da die Bestimmung der Änderung des Temperaturkoëffizienten unter dem Schmelzpunkt in der Regel infolge gewisser Fehlerquellen nur ungenau erfolgen kann, kurz oberhalb des Schmelzpunktes abgebrochen.

Es muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass die Galvanometerausschläge bei diesen Polarisationsmessungen durchaus scharf definierte sind; wo dies nicht der Fall ist, gibt sich das während der Beobachtung ganz von selbst zu erkennen (vergl. *Ag Br*). Von Temperaturen von etwa 900° an abwärts gelang es schon, einen mehr als sekundenlang konstanten Ausschlag zu erhalten, bei Chloriden allerdings nur dann, wenn die Anode durch einen Chlorstrom vollständig gesättigt gehalten wurde. Geschah dies nicht, so genügte die Kapazität der Zelle nur von 850 bis 800° an zu einem „dauernden" Ausschlag. Mit sinkender Temperatur wächst die Dauer des konstanten Ausschlages langsam an, so dass in den mittleren Temperaturintervallen die Ablesungen ganz bequem ausführbar sind. Es konnten daher oberhalb der genannten Temperaturen nur die ersten Ausschläge zur Messung verwendet werden; sobald der konstante Ausschlag erschien, wurde dieser und vergleichshalber auch der erste notiert. Im allgemeinen erwies sich der erste Ausschlag als etwas zu gross; in Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen wurden aber keine weiteren Korrektionen (die übrigens einen Betrag von 2 bis 8 Millivolt höchstens ausmachen) an den ersten Ausschlägen angebracht.

Beim Stromdurchgang durch einen gelösten Elektrolyten in einem System nach der hier verwandten Versuchsanordnung müssten infolge der Konzentrationsänderungen an den Elektroden, die ja durch die ungleichen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen bedingt sind, nicht nur elektromotorische Kräfte der Polarisation sich einstellen, die durch die Natur der reagierenden Bestandteile verursacht sind, sondern auch solche, die ihre Entstehung den auftretenden Konzentrationsverschiedenheiten der Ionen an den Elektroden verdanken. Aus derartigen Werten für die Polarisation dürften daher die Bildungswärmen der entstehenden Produkte nicht berechnet werden. Voraussetzung bei allen hier angeführten Messungen und Berechnungen ist also die als selbstverständlich betrachtete Tatsache, dass geschmolzene Salze ihre Konzentration durch Elektrolyse nicht ändern.

Nach der Berechnung der elektromotorischen Kraft der Polarisation aus den Galvanometerausschlägen galt es zunächst, den

Temperaturkoëffizienten und besonders seinen Mittelwert zu bestimmen. Zur Berechnung des Mittelwertes gibt es kein bequemes mathematisch genaues Verfahren. Die Bildung eines arithmetrischen Mittelwertes ist ja von vornherein nicht richtig, da nicht in gleichen Intervallen T abgelesen wurde; die des geometrischen Mittelwertes läuft auf dasselbe hinaus, wie wenn Anfangs- und Endpunkt des angenähert geraden Kurventeiles direkt verbunden gedacht und die Ordinatenabstände (ΔE) durch den Abszissenabstand (ΔT) dividiert werden. Als Anfangspunkt wurde dann der Wert für E beim Schmelzpunkt genommen, der wiederholt gemessen werden konnte, als Endpunkt der Wert für E, oberhalb dem der Temperaturkoëffizient plötzlich auf höhere Werte ansteigt. Da dieses Verfahren etwas Willkürliches an sich hat, wurde noch eine zweite, graphische Berechnungsart angewendet. Diese bestand darin, dass erstens die Kurve der E in möglichst grossem Massstab gezeichnet wurde und dann eine gerade Linie so zu ihr gelegt wurde, dass von den abwechselnd zu hoch oder zu tief liegenden Punkten möglichst gleich viele oberhalb und unterhalb derselben zu liegen kamen. Aus der Lage dieser Geraden wurde ihr approximativer Temperaturkoëffizient bestimmt und mit diesem die E für alle bestimmten Temperaturpunkte berechnet. Ergab sich, dass ebenso viele der beobachteten Werte von E oberhalb wie unterhalb den berechneten Werten von E lagen, so wurde dieser Temperaturkoëffizient als der zu den weiteren Berechnungen zu verwendende angesehen.

Etwa 500 g Bleichlorid wurden in dem Rohrsystem bis zum Siedepunkt erhitzt, welcher bei 956° C. liegt. Während der Elektrolyse wurde ein schwacher Chlorstrom durch die Anode in die Schmelze im Anodenraum eingeleitet. Im Gebiet der Temperaturen von 942 bis 667° stimmen die beiden angestellten Versuchsreihen sehr gut miteinander überein, von 667° an abwärts kann aber die zweite Versuchsreihe nicht mehr zum Vergleich herangezogen werden.

Zur Berechnung der Wärmetönung des hier stattfindenden Vorgangs

$$Pb + Cl_2 \rightarrow Pb'' + 2\,Cl' (= PbCl_2) + U \text{ Cal.}$$

wurden daher bis 667° die Mittelwerte der elektromotorischen Kraft der Polarisation von beiden Messreihen verwendet, von 667° an abwärts nur die der ersten Reihe.

In nebenstehender Tabelle bedeutet t die Temperatur in Celsiusgraden, E den Mittelwert aus der beobachteten elektromotorischen Kraft der Polarisation, $\frac{dE}{dT}$ den mittleren Temperaturkoëffizienten:

U stellt die nach der Formel von Gibbs-Helmholtz berechnete Änderung der Gesamtenergie

$$U = 2{,}23041 \left(E - T\frac{dE}{dT}\right),$$

d. h. in Kalorien die Wärmetönung der Reaktion bei der Temperatur t dar. Mit A' ist der Betrag der äusseren Arbeit, d. h. die bei der

$Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$.

t	E	$-\frac{dE}{dT}$	U	A'	$U - A' = U_{el.}$	$U_{th.}$	Δ
956	0,2784	0,1298					
955	0,4082	0,1231					
953	0,6545	0,0291					
947	0,8293	0,0183					
942	0,9209	0,0119					
937	0,9806	0,00246					
927	1,0052	0,00245					
917	1,0297	0,00114					
890	1,0604	—	80,164	2,326	77,838		− 0,317
857	1,0812		80,232	2,260	77,972		− 0,183
837	1,0938		80,275	2,220	78,055		− 0,100
817	1,1038		80,294	2,180	78,114		− 0,041
767	1,1320		80,155	2,080	78,075		− 0,080
747	1,1427		80,109	2,040	78,069		− 0,086
727	1,1536		80,072	2,000	78,072		− 0,083
707	1,1641		80,017	1,960	78,057		− 0,098
667	1,1830		79,809	1,880	77,929		− 0,226
657	1,1878		79,763	1,860	77,903		− 0,252
637	1,2008		79,823	1,820	78,003		− 0,152
617	1,2173		80,048	1,780	78,268		+ 0,113
607	1,2233		80,054	1,760	78,294		+ 0,139
577	1,2398		80,008	1,700	78,308		+ 0,153
572	1,2428		80,012	1,690	78,322		+ 0,167
562	1,2488		80,017	1,670	78,347		+ 0,192
547	1,2557		79,933	1,640	78,293		+ 0,138
537	1,2612		79,915	1,620	78,295		+ 0,140
527	1,2668		79,906	1,600	78,306		+ 0,151
506	1 2818		80,030	1,558	78,472		+ 0,317
—	—	0,000 7404	—	—	—	—	—
502	1,2847		85,629	1,550	84 079	83,931	+ 0,148

Mittelwert des Temperaturkoëffizienten von 506 — 890°
$\frac{dE}{dT} = -0{,}000\,584$

Konstant $= U_{18^0} + S_{Pb} - S_{PbCl_4} = 82{,}770 + 1{,}161 - 5{,}806 = 78{,}155$ Cal.

Vereinigung von 1 Mol Blei und 1 Mol Chlor von der Atmosphäre geleistete Arbeit, in kalorischem Mass ausgedrückt, bezeichnet. $U-A'$ stellt dann schliesslich als $U_{\text{elekr.}}$ die mit den aus thermochemischen Daten gewonnenen Werte für die Wärmetönung direkt vergleichbaren, auf elektrochemischem Wege gefundenen Änderungen der Gesamtenergie dar. Über ein überraschend grosses Temperaturintervall, d. h. vom Schmelzpunkt des Bleichlorids bei 506° bis etwa 60° unterhalb des Siedepunktes, erscheint die Kurve für E als eine gerade, und daher der Wert von $U_{\text{el.}}$ bei allen Temperaturen praktisch als konstant. Diese sehr bemerkenswerte Tatsache ist bereits oben (siehe S. 186) erwähnt worden. Dort ist auch auseinandergesetzt, dass aus diesem Verhalten darauf geschlossen werden darf, dass die Wärmetönung dieser Verbindung innerhalb des in Betracht kommenden Temperaturintervalles von der Temperatur so gut wie unabhängig ist. Und ferner, dass innerhalb dieses Intervalles die Wärmekapazität der reagierenden Bestandteile gleich der Wärmekapazität der entstandenen Bestandteile der Reaktion ist. Die Umrechnung der Wärmetönung auf die hohe Temperatur kann daher, wie oben bereits angedeutet, in der Weise erfolgen, dass die Glieder, welche die Änderung der Wärmekapazität des Systemes mit der Temperatur enthalten, in der allgemeinen thermodynamischen Formel, nach welcher die Rechnung ausgeführt wird, einfach vernachlässigt werden.

Um daher für den vorliegenden Zweck die Wärmetönung der Reaktion $Pb + Cl_2 = PbCl_2$ bei einer beliebigen Temperatur zwischen 18° und 900° aus thermochemischen Daten zu berechnen, ist weiter nichts zu tun, als zur Wärmetönung bei 18° alle die Wärmemengen zu addieren, die den vorkommenden Aggregatszustandsänderungen entsprechen. Hierbei müssen der Formel zufolge die Wärmeäquivalente der Aggregatszustandsänderungen der reagierenden Bestandteile positiv, die der entstandenen Bestandteile negativ gerechnet werden. Es ergibt sich daher die Wärmetönung unterhalb des Schmelzpunktes um die Schmelzwärme des Bleichlorids grösser als oberhalb. Diese letztere wurde so zu 5,607 Cal. bestimmt, während sie nach Rudberg 5,806 Cal. beträgt. — Die in der angegebenen Weise berechneten Werte für $U_{\text{thermochem.}}$

$$U_{\text{th.}} = U_{t_0} + S_{Pb} - S_{PbCl_2} = 78{,}155 \text{ cal.},$$

beziehungsweise bei 502°

$$U_{\text{th.}} = U_{t_0} + S_{Pb} = 83{,}931 \text{ cal.}$$

sind in der siebenten Spalte der Tabelle (siehe S. 203) aufgeführt. Die achte Rubrik der Tabelle (siehe S. 203) gibt die Differenz von $U_{\text{el.}}$ und $U_{\text{th.}}$ Man sieht, dass die Übereinstimmung weniger

zu wünschen übrig lässt, als man von vielen analogen Bestimmungen in wässerigen Lösungen gewohnt ist.

Es wäre nun leicht, wenn die spezifische Wärme des Bleis und des Bleichlorids im geschmolzenen Zustand für eine Reihe von Temperaturen bekannt wäre, die spezifische Wärme des Chlorids bei konstantem Druck zu berechnen, die der direkten Bestimmung wohl am wenigsten leicht zugänglich ist. Für die Temperatur gleich oberhalb des Schmelzpunktes ist die spezifische Wärme des Bleichlorids zwar durch die Untersuchungen von Ehrhardt („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 24, S. 215 [1885]) bekannt, jedoch fehlt eine zuverlässige Angabe über die spezifische Wärme des geschmolzenen Bleis, es ist sogar nicht einmal genau bekannt, ob diese letztere mit steigender Temperatur analog der des Quecksilbers fällt, oder sich so wie die des Zinns verhält, die nach Pionchon („Compt. rend.", Bd. 102 und 103) langsam anwächst.

5. Bleibromid.

Die Anordnung der freien Energie bei der Bildung von geschmolzenem Bleibromid wurde ebenfalls zuerst von R. Lorenz und V. Czepinski aus den Polarisationswerten bei der Elektrolyse dieses Salzes bestimmt. Die betreffenden Polarisationswerte sind im Teil „Polarisation" (S. 25) angeführt. Für diese gilt das unter „Bleichlorid" angeführte.

R. Lorenz und O. H. Weber (l. c. S. 195) erhielten etwas bessere Werte, doch dürften dieselben ebenfalls noch mit ziemlichen Fehlern behaftet sein.

Es wurden zwei definitive Messreihen ausgeführt, und zwar mit ein und demselben Präparat (bezogen von Schuchardt-Görlitz). Damit die Schmelze im Rohr einen genügend hohen Stand besass, wurden etwa 600 g Bleibromid eingeschmolzen. Bei dieser Operation, besonders beim Nachfüllen von festem, pulverisiertem Material in die Schmelze, zersetzt sich das Bleibromid leicht, indem Brom entweicht und an seine Stelle Bleioxyd tritt. Mit steigender Temperatur werden die Bromdämpfe stärker, und es erreicht die Zersetzung ihre grösste Intensität beim Siedepunkt des Salzes (918 bis 920°). Aus diesem Grunde wurde eine möglichst hohe Schicht der Schmelze gewählt, so dass die Anode, da die Zersetzung doch wohl nur an der Oberfläche der Schmelze stattfindet, auf einer sehr langen Strecke in die Schmelze eintauchte. Hierdurch dürfte der Einfluss eines Sauerstoffpotentials (*O* in der Elektrode gegen *PbO* in der Schmelze)

genügend herabgedrückt sein. Wie das Bleichlorid, so ist auch das Bleibromid bei hohen Temperaturen ziemlich flüchtig. Stets findet man nach einer Messreihe die Porzellanrohre mit einer weissen bis gelblichweissen Sublimatkruste bis nahe an ihr oberes Ende bedeckt. Im geschmolzenen Zustande (über 600°) sieht das Bleibromid aus dem grossen Porzellanrohr dunkelgelbrot aus und wird während des Abkühlens und Erstarrens honiggelb und schliesslich farblos. Die Schmelze aus dem Kathodenraum wie aus dem Anodenraum besitzt dagegen eine viel dunklere Farbe.

Der Widerstand des gesamten Systems beträgt in der Nähe von 900° etwa 30 Ω, so dass mit der angewendeten Batteriespannung von 24 Volt eine Stromdichte von nicht ganz 1 Ampère erreicht werden kann.

Die Polarisation des Bleibromids ist aber bei diesen Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes nicht scharf zu bestimmen, denn es machen sich ruckweise Schwingungen des Skalenbildes, um etwa 5 mm, entsprechend 15 bis 16 Millivolt, in unangenehmer Weise geltend. Von etwa 800° an abwärts sind jedoch vollkommen konstante Ausschläge zu erhalten, doch bleibt auch schon bei höheren Temperaturen der Ausschlag bisweilen einige Sekunden fest stehen, um dann plötzlich weiter zu wandern und wieder stehen zu bleiben. Infolge dieser Unregelmässigkeiten war es nicht möglich, eine so gute Übereinstimmung der beiden Messreihen bei Temperaturen über 740° zu erreichen, wie es beim Bleichlorid gelungen war. Bei 800° beträgt die Differenz der E schon 12 Millivolt, die Kurven fallen von hier verschieden rasch ab gegen den Siedepunkt.

In nebenstehender Tabelle, die der Tabelle von Bleichlorid (siehe S. 207) entspricht, sind in analoger Weise wie dort t, E, $\frac{dE}{dT}$ u. s. w. zusammengestellt.

Hier wurden die Änderungen der Gesamtenergie mit dem graphisch bestimmten Mittelwert des Temperaturkoëffizienten $\frac{dE}{dT} = -0{,}000500$ berechnet.

Die Übereinstimmung der auf elektrochemischem Wege gefundenen Daten für U mit denen der Thermochemie lässt hier bei den Temperaturen über dem Schmelzpunkt viel zu wünschen übrig, während die Werte unterhalb des Schmelzpunktes, die bei anderen Versuchsserien die schlechteren zu sein pflegen, den wahren Werten bedeutend näher kommen. Die Abweichung beträgt oberhalb des

$Pb \mid PbBr_2 \mid Br_2$.

t	E	$\frac{dE}{dT}$	U	A'	$U - A' = U_{el.}$	$U_{th.}$	Δ
800	0,9023	Mittlerer Temperaturkoëffizient $\frac{dE}{dT}$ konstant = 0,000 500	66,306	2,164	64,157	Konstant = $U_{18} + S_1 - S_3 = 68{,}296$	Im Mittel 6%
770	0,9211		66,478	2,086	64,392		
740	0,9321		66,294	2,026	64,268		
720	0,9446		66,408	1,986	64,422		
700	0 9530		66,335	1,946	64,389		
680	0,9609		66,238	1,906	64,332		
660	0,9725		66,312	1,866	64,446		
640	0,9828		66,326	1,826	64,500		
620	0,9916		66,271	1,786	64,585		
600	1,0010		66,243	1,746	64,497		
570	1,0144		66,168	1,686	64,482		
560	1,0188		66,141	1,666	64,475		
540	1,0271		66,063	1,626	64,437		
520	1,0419		66,285	1,586	64,699		
500	1,0517		66,275	1,546	64,729		
490	1,0571		66,294	1,526	64,768		
—	—	—	—	—	—	—	—
480	1,0647	$\frac{dE}{dT} = -0{,}000\,635$ konstant zwischen $490 - 390^0$	70,985	1,506	69,479	Konstant = 72,811	Im Mittel 4%
470	1,0705		71,072	1,486	69,586		
460	1,0770		71,080	1,466	69,614		
450	1,0825		71,058	1,442	69,616		
438	1,0890		70,977	1,422	69,555		
430	1,0936		70,966	1,406	69,560		
(388	1,1238		71,128	1,322	69,806)		

Schmelzpunktes im Mittel 6 Prozent, unterhalb noch etwa 4 Prozent. Ihre Ursache ist vorläufig nicht weiter aufgeklärt.

Aus der Änderung der Wärmetönung bei 490^0 lässt sich die molekulare Schmelzwärme des Bleibromids berechnen; sie beträgt:

Mittel des U_{el} unter $490^0 = 69{,}568$
„ „ „ über $490^0 = 64.467$

5,101 Cal.

Dies Resultat stimmt wenigstens der Grössenordnung nach mit der Angabe von Ehrhardt überein, der für die Schmelzwärme des Bleibromids 4,515 Cal. gefunden hat. Es würde somit auch beim geschmolzenen Bleibromid wieder die Gleichung (siehe S. 188) gelten

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 - mc = 0$$

oder

$$C_{Pb} + C_{Br_2} = C_{PbBr_2}.$$

Nun ist wohl die spezifische Wärme des Bleis und des Broms darstellbar durch Kurven, deren Temperaturkoëffizient sich nur wenig ändert; nach Ehrhardt ändert sich dagegen die spezifische Wärme des Bleibromids, wie auch des Bleichlorids und anderer ähnlicher Salze, in der Gegend des Schmelzpunktes in einem kurzen Temperatur-

intervall sehr stark. Es beträgt nach diesem die wahre spezifische Wärme des Bleibromids

bei 190 — 430° = 0,0532
440° = 0,0709
460° = 0,1099
480° = 0,2055

Es könnte daher die spezifische Wärme des Bleibromids in diesem Temperaturintervall nicht die Summe der spezifischen Wärmen seiner Bestandteile sein. Sollte aber das Gesetz der Summe der spezifischen Wärmen auch für den Zustand unter dem eigentlichen Schmelzpunkt gelten, so müssen wir annehmen, dass die Schmelzwärme sich in den von Ehrhardt gemessenen spezifischen Wärmen zu den wahren spezifischen Wärmen addiert hat, dem Phänomen entsprechend, dass viele Salze keinen sehr gut definierten Schmelzpunkt besitzen. Es tritt hier ein „Erweichen" ein, das man nach der eben genannten Annahme auch als „partielles Schmelzen" bezeichnen könnte. Die Grösse S_3 würde dann erst allmählich zu ihrem wahren Wert anwachsen, wenn man von tieferen Temperaturen zu höheren vorgeht.

6. Silberchlorid.

Die Änderung der freien Energie bei der Bildung von geschmolzenem Silberchlorid wurde zuerst von R. Lorenz und V. Czepinski bestimmt (siehe „Polarisationen", S. 28). Wie schon öfters erwähnt, litt der elektrolytische Trog, den R. Lorenz und V. Czepinski anwendeten, an dem Fehler, dass in demselben stärkere Depolarisationen (siehe S. 45) eintreten konnten. Bei allen denjenigen Systemen, bei welchen die Depolarisationen durch die Bildung von Metallnebeln hervorgerufen werden, sind daher die Werte von R. Lorenz und V. Czepinski niedriger als in einem depolarisationsfreien Troge. Bei den Silberverbindungen kommt jedoch dieser Fehler nicht so sehr in Betracht (siehe S. 61). Das Silber befindet sich bei den angewendeten Temperaturen noch unterhalb seines Schmelzpunktes und besitzt hier noch eine so geringe Dampfspannung und Löslichkeit in der Schmelze, dass eine Depolarisation durch Diffusion von Silbernebeln nach der Anode nur in sehr geringem Grade erfolgt (siehe Teil II, S. 41, 72 und 78, und Teil III, S. 45). R. Lorenz und V. Czepinski bestimmten auch die Änderung der freien Energie bei der Bildung von geschmolzenem Silberchlorid durch Messung einer Kette, die aus Silber, Silberchlorid und einer Chlorelektrode gebildet war (Beschreibung der Versuche siehe S. 28 und 106).

Folgende Resultate wurden erhalten:

$Ag \mid AgCl \mid Cl_2$.

t	ε (Volt)	E (Cal)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff. (Cal.)
460	0,9106	20,981		6,587	27,568	0,733	28,246 − S	1,4
480	0,9028	20,802	0,000 390	5,465	26,267	0,753	28,209 − S	2,7
500	0,8965	20,657	0,000 315	4,809	25,466	0,773	28,072 − S	3,5
520	0,8911	20,531	0,000 270	5,025	25,556	0,793	28,135 − S	3,4
540	0,8856	20,406	0,000 275	3,840	24,246	0,813		
560	0,8815	20,311	0,000 205	4,606	24,917			
580	0,8767	20,201	0,000 240	5,700	25,901			
600	0,8709	20,067	0,000 290	5,532	25,599			

R. Lorenz und O. H. Weber (l. c. S. 195) erhielten in der depolarisationsfreien Versuchsanordnung andere Resultate, doch sind dieselben infolge der Anwendung von Porzellan nicht fehlerfrei. Es scheint, dass bei hohen Temperaturen das Porzellan, zum mindesten die Glasur, von den Silbersalzen angegriffen wird. Bis auf je einen Versuch bei Silberchlorid und -bromid sind alle anderen misslungen, weil ohne jeden äusserlich sichtbaren Anlass die Porzellangefässe, auch das Rohr des Thermoelements, gesprungen sind. Für die hier angeführte Messungsreihe über die Änderung der freien Energie wurden etwa 500 g $AgCl$ geschmolzen, die Oberfläche der Schmelze stand dann ungefähr 1 cm hoch über der Öffnung der gebogenen Rohre. Als Elektroden dienten hier zwei Kohlestäbe, da das Silber schon bei etwa 970° schmilzt. Chlor wurde nicht eingeleitet. Nach dem Erhitzen auf 1200° und langsamem Abkühlen auf 1100° wurde mit der Elektrolyse begonnen und nach 11 Ampèreminuten die erste Ablesung der Polarisation bei 1100° gemacht. Es war hier, wie auch unter 970°, nicht nur gestattet, fortwährend zu elektrolysieren, da die Gefahr eines Kurzschlusses durch auswachsende Silberdendriten infolge der Versuchsanordnung ausgeschlossen war, sondern auch geboten, damit der Chlorgehalt der Elektrode trotz der hohen Temperaturen ein Maximum erreichte. Bei Temperaturen zwischen 800 und 1100° ergaben sich konstante Ausschläge, wenn nur wenige Ablesungen erfolgen; zu viele bewirken durch die entstehenden Pausen in der Elektrolyse eine Abnahme der Sättigung der Chlorelektroden.

In folgender Tabelle sind nur die Zahlen angeführt, die konstanten Ausschlägen entsprechen.

$Ag \mid AgCl \mid Cl_2$.

t	E	$\frac{dE}{dT}$	U	A'	$U - A' = U_{el.}$	$U_{th.}$	S_2
		— 0,000					
1100	0,7706		25,09[1])	1,373	23,72		
917	0,8129	232	26,13	1,190	24,94		
877	0,8231	255 } 218	26,12	1,150	24,97	29,40 Cal. — S_2	etwa 4,4 Cal.
817	0,8347	193 }	26,01	1,090	24,92		
757	0,8504	261	26,00	1,030	24,97		
690	0,8722	326 Mittel — 0,000270	26,087	0,963	25,12		
672	0,8785	350	26,12	0,945	25,175		
650	0,8848	290	26,13	0,923	25,207		

1) Berechnet mit $\frac{dE}{dT} = -9{,}000232$, die übrigen mit $-0{,}000270$.

Die in dieser Tabelle angeführten Werte sind in Fig. 58 in einer Kurve aufgezeichnet.

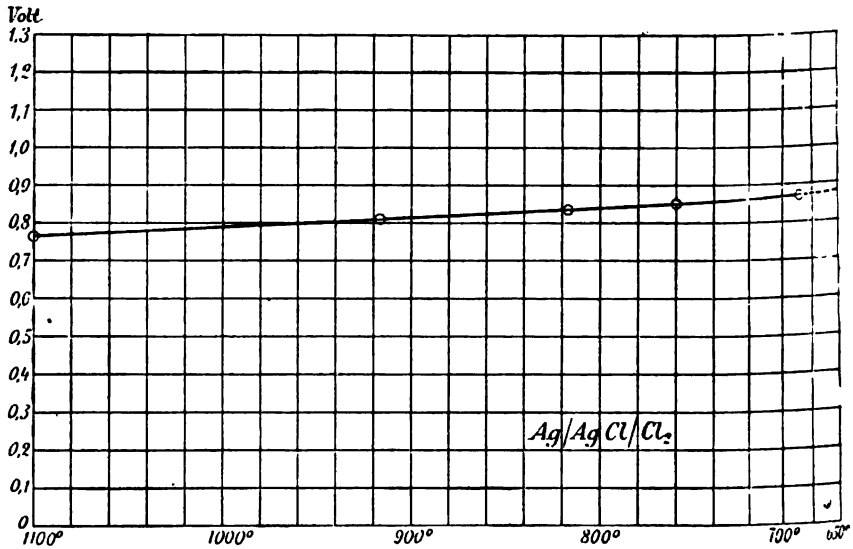


Fig. 58.

Der Temperaturkoëffizient nimmt, wie man sieht, im allgemeinen mit sinkender Temperatur dem absoluten Werte nach etwas zu. Es sind somit auch die Werte bei den höchsten Temperaturen nicht depolarisiert. Die Kurve der Änderung der freien Energie bei der Bildung des Silberchlorids aus seinen Bestandteilen ergibt sich sehr angenähert als eine Gerade. Es dürfte wohl gestattet sein, diese

Gerade mit dem Temperaturkoëffizienten 0,000270 von 650° an abwärts zum Schmelzpunkt (450°) des Silberchlorids zu verlängern; dies führt zu dem Wert 0,9328 Volt, während Lorenz und Czepinski hier fanden (extrapoliert): 0,9145 Volt. Die Änderung des Temperaturkoëffizienten in der Gegend von 970°, entsprechend dem Schmelzpunkt des Silbers, ist der exakten Messung in diesem Versuch leider entgangen; sie kann übrigens infolge der kleinen Schmelzwärme des Silbers (2,67 Cal.) und des hohen Schmelzpunktes nur klein sein.

Nach Thomsen und Berthelot beträgt die molekulare Bildungswärme des Silberchlorids aus festem Silber und gasförmigem Chlor bei 18° 29,4 Cal. Um diesen Wert auf hohe Temperaturen umzurechnen, hat man, da aus der Konstanz von $U_{el.}$ auch hier wieder auf die annähernde Gültigkeit des Satzes von der Summe der Atomwärme (siehe S. 188) geschlossen werden darf,

$$U_t = U_{18} - S_3 = 29{,}400 - x \text{ Cal.}$$

zu setzen, worin x die unbekannte molekulare Schmelzwärme des Silberchlorids bedeutet. Angenähert kann diese jetzt aus den gefundenen Werten berechnet werden als $U_t - U_{18}$ = etwa 4,4 Cal.

Ch. C. Garrard („Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 25, S. 271 [1900]) hat die von ihm erhaltenen Resultate der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze (siehe Kapitel „Zersetzungsspannung") auch dazu verwendet, die freie Energie bei der Bildung dieser Verbindungen zu berechnen. Für das Silberchlorid erhielt er folgende Resultate:

Temperatur Grad	E	Temperaturkoëffizient	$U_{el.}$	$U_{therm.}$
536	0,760			28,1 Cal.
560	0,752	$-6{,}5 \cdot 10^{-4}$	Mittel	28,1 „
614	0,713		29,8 Cal.	28,0 „
630	0,701			27,9 „

Eine weitere Untersuchung über die Änderung der freien Energie bei der Bildung von geschmolzenem Silberchlorid rührt von R. Lorenz und R. Suchy (R. Suchy, „Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 27, S. 152 [1901]) her. Sie untersuchten die elektromotorische Kraft einer Kette, in welcher eine Anode aus gasförmigem Chlor angewendet wurde. Hierdurch unterscheidet sich die angewandte Beobachtungsmethode sehr wesentlich von derjenigen der meisten vorbesprochenen Arbeiten, da ausschliesslich die elektromotorische Kraft einer Kette gemessen wurde, nicht aber einer Polarisation. Ch. C. Garrard, dessen Resultate vielfach von denen anderer Beobachter abweichen, hat gegenüber der Bestimmungsmethode der Änderung der freien Energie aus Polarisationsmessungen den an sich nicht unberechtigten

Einwand erhoben, dass man bei Verwendung von Polarisationswerten eventuell keine sicheren Resultate erhalten würde. Dieser Einwand ist durch die Messung der Silberchloridkette durch R. Lorenz und R. Suchy für diesen Fall völlig beseitigt. Es zeigte sich übrigens in diesem Falle eine befriedigende Übereinstimmung mit den Messungen aus der Polarisation.

Da die elektromotorische Kraft bei der Bildung des geschmolzenen Silberchlorids bei einer Temperatur gemessen werden sollte, bei welcher das Silber noch nicht schmilzt und sich daher bei der Elektrolyse in Dendriten ausscheiden würde, wurde eine Anode aus gasförmigem Chlor angewendet. Die Einrichtung der Zelle war folgende: In ein Porzellanrohr, wie es bei den Daniell-Ketten verwendet wurde (siehe S. 114), kam die schon früher erwähnte Badschmelze aus Kaliumchlorid-Lithiumchlorid. Das Silberchlorid befand sich in einem Glasrohr von 13 mm Durchmesser und 25 cm Länge, welches einerseits rund zugeschmolzen war und in der Badschmelze erhitzt wurde. Die Elektroden, ein Silberdraht und eine Dochtkohle ohne Füllung wurden in 10 mm weite, unten zugeschmolzene Glasröhrchen gesteckt, welche 35 mm vom unteren Ende entfernt ein Loch von 1 mm Weite hatten. Der Silberdraht war ausserdem durch ein engeres Glasröhrchen, welches nicht bis ans untere Ende reichte, sondern nur den Silberdraht in der Höhe der Öffnung gegen diffundiertes Chlor schützen sollte, gesteckt. Es hatte sich bei einem Vorversuch gezeigt, dass die Silberelektrode in der Höhe des Loches durchgefressen war. Durch die Dochtkohle wurde elektrolytisch entwickeltes und sorgfältig getrocknetes Chlor geleitet. Fig. 59 zeigt die Versuchsanordnung. Die Heizung wurde in einem von R. Lorenz konstruierten elektrischen Ofen („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 7, S. 276 [1900]) mit dem von der städtischen Zentrale gelieferten Wechselstrom bewerkstelligt. Der Gang der Messungen war derselbe, wie er bei den Daniell-Ketten (siehe S. 115) eingehalten worden war. Nachdem die Zelle zusammengesetzt war, wurde untersucht, ob auch ohne Einleiten von Chlor sich keine elektromotorische Kraft zeige. Bei einem Versuch blieb das Galvanometer von Anfang

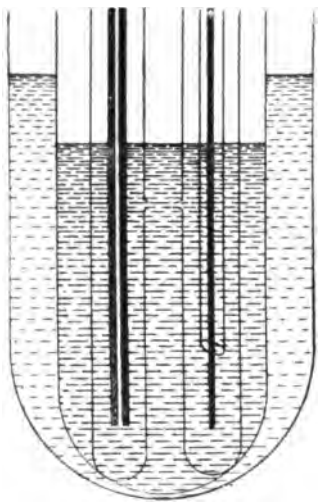


Fig. 59.

an auf Null, bei den zwei folgenden wurde zu Beginn der Messung ein Ausschlag von 10 mm Maximum erhalten, und zwar ging der Strom in der Kette vom Silber zur Kohle. Diese elektromotorische Kraft, deren Entstehung nicht erklärt ist, um so mehr, als der Silberdraht keine Ansätze von Silberdendriten zeigte, nahm mit der Zeit ab und wurde nach ungefähr $^1/_2$ Stunde fast Null, indem der Ausschlag auf 0,5 bis 1 mm zurückging. War dieser Zustand erreicht, so wurde durch die Kohle Chlor eingeleitet. Nach wenigen Minuten stellte sich nun ein konstanter Ausschlag ein, der alle 30 Sekunden abgelesen wurde. Für einen Temperaturpunkt wurden zahlreiche Ablesungen gemacht unter mehrfacher Kommutierung des Ausschlages, welcher bei konstanter Temperatur ebenfalls sehr konstant war. Drei Messreihen zeigten daher auch vollkommene Übereinstimmung, d. h. die Maximalabweichung beträgt 0,008 Volt, wie die folgende Tabelle zeigt.

$Ag \mid AgCl \mid Cl_2$.

Messreihe I.			Messreihe II.			Messreihe III.		
Temp. Grad	E. M. K.	$\frac{dE}{dT}$	Temp. Grad	E. M. K.	$\frac{dE}{dT}$	Temp. Grad	E. M. K.	$\frac{dE}{dT}$
480	0.900		465	0,908		475	0,903	
		0,00008			0,00008			0,00026
528	0,896		470	0,907		527	0,889	
		0,00027			0,00021			0,00025
575	0,883		502	0,901		576	0,877	
		0,00036			0,00025			0,00029
615	0,869		524	0,895		606	0,868	
		0,00049			0,00030			0,00033
701	0,827		565	0,883		627	0,861	
					0,00029			0,00055
			594	0,874		696	0,823	
					0,00038			
			674	0,844				

Zur Berechnung des Mittelwertes wurde das mehrfach erwähnte graphische Verfahren (S. 202) eingeschlagen. Die Mittelwertskurve zeigte eine deutliche Krümmung, wie dies die Temperaturkoëffizienten der folgenden Tabelle ausdrücken. Es konnte daher keine Gerade an Stelle der Mittelwertskurve als endgültiges Resultat angenommen werden. Die folgende Tabelle gibt unter E. M. K. die elektromotorische Kraft der Kette, unter $\frac{dE}{dT}$ ihre Temperaturkoëffizienten, U sind die Änderungen der Gesamtenergie, A die äussere Arbeit, $U - A$ die mit den aus thermochemischen Daten berechneten Wärmetönungen vergleichbaren Änderungen der freien Energie, welche in der vorletzten Spalte angeführt sind. Die letzte Reihe enthält die Differenzen $U_{el.} - U_{therm.}$

$Ag \mid AgCl \mid Cl_2$.

Temp. Grad	E. M. K.	$\frac{dE}{dT}$	U (Cal.)	$A = \frac{RT}{2}$	$U - A$	$U_{\text{therm.}}$	Δ
480	0,902		24,00	0,75	23.25	$28{,}14 - S$	$-(4{,}90 - S)$
490	0,900	0,0002	23,98	0,76	23,22		
500	0,898	0,0002	24,21	0,77	23,44	$28{,}11 - S$	$-(4{,}67 - S)$
510	0,896	0,0002	24,23	0,78	23,45		
520	0,894	0,0002	24,64	0,79	23,85		
530	0,892	0,0002	25,61	0,80	24,81		
540	0,890	0,0002	25,61	0,81	24,80		
550	0,887	0,0003	25,61	0,82	24,78	$28{,}00 - S$	$-(3.22 - S)$
560	0.884	0,0003	25.55	0,83	24,72		
570	0,881	0,0003	25.90	0,84	25,06		
580	0,879	0,0002	26,33	0,85	25,48		
590	0,875	0,0004	26,69	0,86	25,83	..	
600	0,872	0,0003	27,10	0,87	26,23	$27{,}93 - S$	$-(1{,}70 - S)$
610	0,869	0,0003	27,72	0,88	26,84		
620	0,865	0,0004	28,61	0,89	27,72		
630	0,861	0,0004	29,70	0,90	28,80		
640	0,856	0,0005	28,70	0,91	27,79		
650	0,852	0,0004	29,72	0,92	28,80	$27{,}84 - S$	$-(0{,}96 - S)$
660	0,846	0,0006	29,70	0,93	28,77		
670	0.842	0,0004					
	Mittlerer Fehler $\pm$ 0,001						

$U_{\text{therm.}}$ ist unter Zugrundelegung der allgemeinen Gleichung:

$$U_t = U_0 + m_1 \int c_1 \, dt + m_2 \int c_2 \, dt + S_1 + S_2 - (m \int c \, dt + S)$$

aus folgenden thermochemischen Daten berechnet worden.

Es ist $U_0 = 29{,}4$ Cal. bei 18° nach Thomsen und Berthelot, die spezifische Wärme des Chlors nach Strecker zwischen 18 bis 350° 0,1155, die spezifische Wärme des Silbers nach Le Verrier zwischen 0 bis 260° 0,0565, zwischen 260 bis 660° 0,0750, die spezifische Wärme des Silberchlorids nach Ehrhardt zwischen 16 bis 100° 0,0911, zwischen 100 bis 360° 0,0978. Für höhere Temperaturen als 360° ist die spezifische Wärme des Silberchlorids nicht bekannt; sie wurde bei obiger Berechnung gleich 0,0978 angenommen. Ebenso ist die latente Schmelzwärme des Silberchlorids (S) nicht bekannt. Aus der Differenz $U_{\text{el.}} - U_{\text{therm.}}$ ergibt sich diese Schmelzwärme zu 4,9 Cal. bei 500° übereinstimmend mit den Messungen von R. Lorenz und O. H. Weber. Der Gang des

Temperaturkoëffizienten der freien Energie mit der Temperatur beweist, dass hier der Satz: Summe der Atomwärmen der reagierenden Bestandteile gleich Molekularwärme des Reaktionsproduktes (S. 188), nicht gültig ist. Die spezifische Wärme des Silberchlorids wird jedenfalls mit der Temperatur stark zunehmen.

Revision der vorhandenen Messungen.

In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Messungen der Silberchloridkette zusammengestellt. Kolonne I enthält die Resultate von R. Lorenz und R. Suchy (S. 211), II diejenigen von R. Lorenz und V. Czepinski (S. 208), III die nach der von R. Lorenz und O. H. Weber (S. 209) gefundenen Formel extrapolierten Werte der elektromotorischen Kraft und unter IV sind noch die wenigen Werte eingetragen, welche Garrard aus der Bestimmung der Zersetzungsspannung (siehe dort) gefunden hat.

Temperatur Grad	I	II	III	IV
480	0,902	0,903	0,930	—
500	0,898	0,897	0,925	—
520	0,894	0,891	0,920	—
536	—	—	—	0,760
540	0,890	0,886	0,915	—
560	0,884	0,882	0,909	0,752
580	0,879	0,878	0,904	—
600	0,872	0,871	0,898	—
614	—	—	—	0,713
620	0,865	0,865	0·893	—
630	—	—	—	0,701
640	0,856	0,860	0,888	—
660	0,842	0,854	0,882	—

An diese Tabelle lässt sich folgende Diskussion knüpfen. Die Werte I und II stimmen sehr gut miteinander überein, während III höhere und IV niedrigere Werte aufweisen. Der Temperaturkoëffizient von IV ist dementsprechend grösser in völliger Übereinstimmung mit den Regeln, welche Lorenz über das Verhältnis von Temperaturkoëffizient zur Polarisation entwickelt hat (S. 189). Um eine Entscheidung zu treffen, welche von diesen Messungsreihen als die wahrscheinlichste anzusehen ist, müssen die Stromausbeuteverhältnisse berücksichtigt werden. Leider besitzen wir keine direkten Bestimmungen der Stromausbeutekurve für Silberchlorid. Unter der Annahme der Richtigkeit der Kolonne III hat jedoch Lorenz die Stromausbeute im V-Rohr zwischen 460 bis 600° zu etwa 97 Prozent berechnet (siehe S. 61) und damit gezeigt, dass jedenfalls die Stromausbeute eine sehr hohe ist. Nun ist aber zu bemerken, dass

die vorliegenden Versuche der Kolonne I in einem Kapselapparat (siehe Teil II, S. 93) vorgenommen worden sind und sich ausserdem auf die synthetische Kette $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$ beziehen, so dass also die Stromausbeute 100 Prozent betragen dürfte. Demgemäss muss die Stromausbeute bei der Silberchloridelektrolyse im V-Rohr ebenfalls eine so gut wie quantitative gewesen sein, und es wird dadurch die Annahme gerechtfertigt, dass die Werte der Kolonne III zu hoch liegen müssen. Diese Vermutung ist bereits oben (S. 209) ausgesprochen und betont, dass das bei diesen Versuchen durch Elektrolyse erhaltene Silber wegen der hohen Temperatur alkalihaltig gewesen sein dürfte. Garrard erhielt seine Werte aber durch Messung in einem Troge, bei welchem enorm grosse Depolarisationen stattfinden (siehe Teil II, S. 30 und Teil III, S. 48), dementsprechend sind seine Werte zu niedrig und sein Temperaturkoëffizient zu gross.

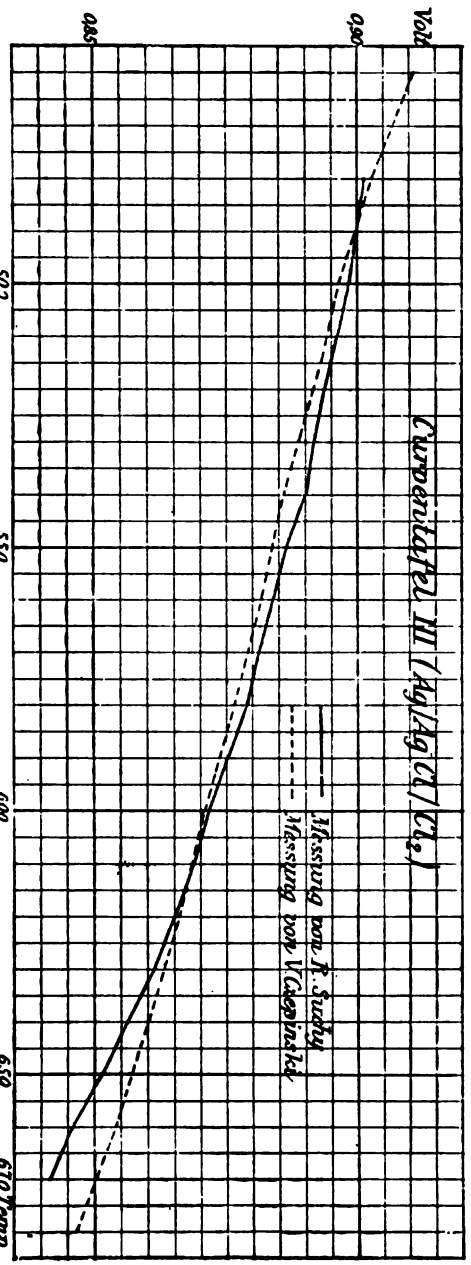


Fig. 60.

Alle vier Autoren berechnen aus ihrer elektromotorischen Kraft und den zugehörigen Temperaturkoëffizienten nahezu die gleiche Wärmetönung, nämlich:

I. R. Lorenz und O. H. Weber bei 650° 25,21 Cal.,
II. R. Lorenz und V. Czepinski zwischen 460° und 640° 25,73 Cal. im Mittel,
III. R. Lorenz und R. Suchy zwischen 480° und 660° 23,24 bis 28,8 Cal.,
IV. Ch. Garrard zwischen 536° und 630° 29,8 Cal.

Es bildet dies einen frappanten Beleg für die von Lorenz hervorgehobene Tatsache (siehe S. 189), dass die ungefähre Übereinstimmung einer elektromotorisch gemessenen Wärmetönung mit der thermochemisch berechneten (in diesem Falle 28,1 bis 27,9 Cal. ohne Abzug der Schmelzwärme des Silberchlorids) keinen Beweis für die Richtigkeit irgend einer Bestimmung einer elektromotorischen Kraft bietet, weil diese Art der Vergleichung eine viel zu unempfindliche ist. Es muss dies hier ausdrücklich erwähnt werden, weil Garrard aus dieser Übereinstimmung auf die Richtigkeit seiner Messungen schliessen zu müssen glaubte.

Man muss daher zur Entscheidung, welche der vier Messungen für die richtige zu halten ist, ausschliesslich die Kritik der Methoden selbst gelten lassen. Bei der grossen Übereinstimmung der beschriebenen Ergebnisse der Kolonnen I und II ist nun zu bedenken, dass in sehr verschiedenen Apparaten gearbeitet wurde und die letzteren Messungen sich ausschliesslich auf die Kette $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$ beziehen, während die der Kolonne I sich wohl auch auf diese Kette, aber hauptsächlich auf die Polarisation beziehen. Wenn nun zwei im Wesen verschiedene Methoden (Polarisation und Kette) unter Anwendung vollständig verschiedener Apparate so nahe Übereinstimmung der Resultate ergeben, so können letztere (I und II) wohl als die richtigen bezeichnet werden. Der Grad der Übereinstimmung dieser beiden Reihen geht aus vorstehender Kurventafel hervor (siehe Fig. 60). Auch sei bemerkt, dass bei genauer Betrachtung die unter I und II verzeichneten Werte mit ihren Temperaturkoëffizienten der thermochemisch berechneten Wärmetönung in der Tat am nächsten kommen.

6. Silberbromid.

Diese Verbindung wurde von R. Lorenz und V. Czepinski (l. c. S. 30) untersucht. Es wurde die bei der Elektrolyse des geschmolzenen Silberbromids auftretende Polarisation in zwei Versuchen verfolgt.

Die molekulare Bildungswärme des Silberbromids beträgt nach Thomsen bei 18° C. 22,7 Cal., bezogen auf flüssiges Brom. Beziehen

t Grad	ε (Volt)	E (Cal.)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff. (Cal.)
440	0,813	18,730		7,228	25,958	0,713	25,201	+ 0,044
460	0,804	18,527	0,000 440	6,756	25,283	0,733	25,173	— 0,643
480	0,796	18,343	0,000 400	7,287	25,630	0,753	25,145	— 0,857
500	0,788	18,149	0,000 420	8,193	26,342	0,773	25,117	+ 0,452
520	0,779	17,937	0,000 460	7,674	25,611	0,793	25,089	— 0,271
540	0,770	17,744	0,000 420	8,898	26,642	0,813	25,061	+ 0,768
560	0,761	17,525	0,000 475	8,445	25,970	0,833	25,033	+ 0,104
580	0,752	17,322	0,000 440	8,451	25,773	0,853	25,005	— 0,085
600	0,743	17,124	0,000 430	9,856	26,980	0,873	24,977	+ 1,130

wir dieselbe auf gasförmiges Brom, so kommen wir zu der Zahl 22,7 + 3,6 (Verdampfungswärme von 1 g Atom Brom) = 26,3 Cal., welche von der Berthelotschen Zahl (26,7 Cal.) nicht sehr verschieden ist.

Die für die Umrechnung der Thomsenschen Bildungswärme auf höhere Temperaturen erforderlichen spezifischen Wärmen des Silbers und des Broms sind schon früher mitgeteilt. Die spezifische Wärme des Silberbromids ist von Regnault zwischen 16 bis 100° zu 0,07391 bestimmt worden. Bei höheren Temperaturen ist dieselbe nicht bekannt. Ebenso ist die latente Schmelzwärme des Silberbromids nicht bekannt. Bei der hier in Frage kommenden Umrechnung wurde die latente Schmelzwärme des Silberbromids vernachlässigt und die spezifische Wärme desselben zwischen 100 bis 600° gleich 0,07391 gesetzt.

Auf höhere Temperaturen beziehen sich die Messungen von R. Lorenz und O. H. Weber (l. c. S. 195). Von drei Messreihen, die mit je etwa 500 g Silberbromid ausgeführt werden, kann nur das Resultat einer derselben angeführt werden, und auch diese gibt, obwohl die Werte der elektromotorischen Kraft analog wie bei $AgCl$ in einer Geraden liegen, nicht die richtigen Verhältnisse wieder. Bei der Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Polarisation bei hohen Temperaturen treten hier nämlich einige Erscheinungen auf, die bisher sonst nirgends gefunden worden sind. Erstens kann man je nach der Dauer der Polarisation der Zelle bei einer bestimmten Temperatur verschiedene Werte bekommen, die Bromelektrode stellt sich also in Bezug auf ihre Sättigung bei hohen Temperaturen viel schwerer ein, als die Chlorelektrode. Zweitens kann die merkwürdige Erscheinung eintreten, dass nach einer Reihe gut zueinander passender, d. h. regelmässig aufeinander folgenden Ausschlägen plötzlich, ohne dass irgend

ein Teil des Systems berührt worden wäre, eine grosse Änderung im Ausschlag erfolgt. Nach einer Anzahl abnormer Ausschläge erfolgt dann plötzlich eine Rückkehr zum normalen Zustand. Die abnormen Werte sind so hoch, wie sie etwa einem Alkali- oder Aluminiumpotential zukämen, so dass der Verdacht einer Auflösung von Glasur und Porzellan sehr nahe liegt, welche bei den angewendeten sehr hohen Temperaturen (bei 1330°) elektrolytisch zerlegt wurde. Die folgende Tabelle gibt den einzigen gelungenen Versuch mit Silberbromid wieder, der zwar an sich viel Interesse bietet, aber kaum die richtigen Verhältnisse wiedergeben dürfte. Derselbe ist nur mitgeteilt, weil er als ein erster Versuch angesehen werden kann, bis in so hohe Temperaturen mit diesen Messungen vorzudringen.

$Ag \mid AgBr \mid Br_2$.

t	E	$\frac{dE}{dT}$	U	A'	$U - A' = U_{el.}$	$U_{th.}$
1154	0,4885	— 0,00	27,695	1,427	26,268	
1131	0,5004	0517				
1117	0,5196	137				
1103	0,5393	140				
1044	0,5422	049				
1032	0,5506	070				
1005	0,5628	045	27,691	1,278	26,413	
989	0,5656	017				
958	0,5817	052				
935	0,5935	051				
920	0,6015	053	27,603	1,193	26,410	
898	0,6156	064				
874	0,6317	067				
852	0,6410	042				
817	0,6522	032	27,585	0,090	26,495	
782	0,6740	062				
752	0,6947	069				
726	0,7031	032				
702	0,7144	047	27,693	0,975	26,72	

Mittel: $\frac{E_{1154} - E_{702}}{452} = -0,00050$

$26,3 - S_{AgBr}$

7. Silberjodid.

Silberjodid wurde zuerst von R. Lorenz und V. Czepinski (l. c. S. 31) untersucht. Um die Polarisation, die bei der Elektrolyse

des geschmolzenen und festen Jodsilbers auftritt, zu ermitteln, wurde nur eine einzige Messungsreihe in üblicher Weise ausgeführt. Als Kathode diente dabei ein Silberstab, als Anode ein Kohlenstab.

t Grad	ε (Volt)	E (Cal.)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q (Cal.)	Diff. (Cal.)
320	0,6189	14,260		6,148	20,408	0,593	17,954	+ 1,8
350	0,6054	13,949	0,000 450	6,603	20,552	0,623	17,919	+ 2,0
380	0,5916	13,631	0,000 460	6,605	20,236	0,653	17,884	+ 1,7
410	0,5785	13,329	0,000 439	5,193	18,522	0,683	17,849	+ 0,0
430	0,5719	12,177	0,000 330	4,584	17,761	0,703	17,830	— 0,8
460	0,5634	12,981	0,000 283	5,067	18,048	0,733	17,791	— 0,5
500	0,5514	12,705	0,000 300	4,849	17,554	0,773	17,744	— 0,9
530	0,5436	12,525	0,000 260	4,256	16,781	0,803	17,709	— 1,7
550	0,5390	12,419	0,000 230	4,741	17,160	0,823	17,686	— 1,3
580	0,5315	12,246	0,000 250	3,341	15,587	0,853	17,651	— 2,9

Die molekulare Bildungswärme des Jodsilbers beträgt nach Thomsen bei 18° C. 13,8 Cal., bezogen auf festes Jod. Auf gasförmiges Jod umgerechnet, ist dieselbe 18,3 Cal. Berthelot („Compt. rend.“ 86, S. 628 (1878]) hat die molekulare Bildungswärme des Jodsilbers zu 19,2 Cal. bestimmt, bezogen auf gasförmiges Jod. Übrigens schwankt dieselbe in weiten Grenzen für verschiedene allotrope Modifikationen des festen Jodsilbers (Berthelot, „Ann. de Chim.“ [5], Bd. 29, S. 241). Zum Vergleich mit den aus der Polarisation berechneten Bildungswärmen des Jodsilbers wurde hier die Thomsensche Zahl verwendet. Um diese auf höhere Temperaturen umzurechnen, wurde für die spezifische Wärme des Jodsilbers zwischen 16 bis 136° die Zahl 0,05729, zwischen 136 bis 264° die Zahl 0,0577 verwendet, welche beide von Bellati und Romanese herrühren. Bei noch höheren Temperaturen ist die spezifische Wärme des Jodsilbers nicht bekannt. Die latente Schmelzwärme des Jodsilbers ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden. Die spezifischen Wärmen des Silbers sind schon früher mitgeteilt (siehe S. 214).

8. Zinkchlorid.

Die freie Energie bei der Bildung von geschmolzenem Zinkchlorid aus den Elementen wurde zuerst von R. Lorenz und V. Czepinski (l. c. S. 17) aus den Polarisationen bei der Elektrolyse dieses Salzes erschlossen. Die erhaltenen Werte waren aber, wie sich jetzt wohl mit Sicherheit annehmen lässt, durch Depolari-

sation entstellt. Es sei daher davon abgesehen, dieselben hier anzuführen. Ebenso hat C. C. Garrard seine bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung (siehe dort) erhaltenen Werte zur Grundlage einer derartigen Rechnung gemacht, doch dürften auch diese Werte durch Depolarisationsphänomene entstellt sein. R. Lorenz und R. Suchy (l. c. S. 211) haben dann die Änderung der freien Energie aus Polarisationswerten bestimmt, die vermutlich durch Depolarisation nicht entstellt waren.

Verschiedene Versuche, die Polarisation bei der Elektrolyse von geschmolzenem Zinkchlorid in der Versuchsanordnung, welche Lorenz und Weber (siehe S. 195) benutzten, zu bestimmen, verliefen resultatlos. Einerseits war der Widerstand zu gross, um einen kräftigen polarisierenden Strom zu erhalten, anderseits bildete sich die Polarisation nicht gut aus, so dass der Galvanometerausschlag nicht definiert war. Es wurde daher das V-Rohr angewandt und die Kathode zur Vermeidung von Depolarisation in ein Glasrohr eingehüllt, welches einerseits zugeschmolzen war und in einer Entfernung von etwa 4 cm vom geschlossenen Ende eine 1 bis 2 mm weite Öffnung hatte.

Es war so möglich, mit 24 Volt eine Stromstärke von 0,5 bis 1 Amp. zu erhalten, je nachdem die Temperatur niedrig oder hoch war. Das V-Rohr wurde in dem (Teil II, S. 13) beschriebenen Ofen mit einem Dreibrenner erhitzt. Um einen möglichst guten Temperaturausgleich zu erzielen, wurde aus starkem Eisenblech eine Rinne gefertigt, welche so gebogen wurde, dass das V-Rohr bequem hineingelegt werden konnte. Innen war sie mit Asbestpapier ausgekleidet. Diese Rinne hing in dem trapezförmigen Ofen und bewirkte nicht nur einen besseren Temperaturausgleich, indem die drei Flammen das Glasrohr nicht mehr direkt berührten, sondern schützte auch dasselbe gegen Deformation, die bei etwas höherer Temperatur sehr leicht eintritt. War die vordere Türe des Ofens geschlossen und der Deckel aufgelegt, so gelang es sehr leicht, durch längere Zeit hindurch die Temperatur auf konstanter Höhe zu halten.

Als Elektroden dienten Kohlenstäbe, und zwar hatte die Anode einen grösseren Durchmesser (0,6 mm) als die Kathode, um ihre Kapazität zu erhöhen.

Die Ausführung der Versuche und der Gang der Messungen gestaltete sich folgendermassen: Das V-Rohr wurde mit Zinkchlorid gefüllt und dasselbe ausserhalb des Ofens über freier Flamme zum Schmelzen erhitzt. Das gefüllte Rohr wurde in den Ofen gesetzt und zunächst mit nicht eingekapselter Kathode so lange elektrolysiert, bis an derselben keine Wasserstoffabscheidung erkennbar war. Es

wurde nun die Kathode in das oben beschriebene Lochrohr gesteckt und weiter elektrolysiert. Die Messung begann bei der höchsten Temperatur, in diesem Falle gegen 700°. War die Temperaturkonstanz eingetreten, so wurde der Hauptstromkreis geschlossen. Die Ausschläge waren vollkommen scharf definiert: das Fadenkreuz bewegte sich nach dem ersten Ausschlag langsam zurück, erreichte einen Ruhepunkt, auf dem es mehrere Sekunden lang blieb, um sich schliesslich gegen Null zu bewegen. Die Ablesung und Unterbrechung des Hauptstromes wurde in Intervallen von 1 Minute vorgenommen, und zwar wurden gleichviel Ausschläge nach jeder Seite der Skala gemessen. Zwischen je zwei Ablesungen wurde die Temperatur notiert. Meistens blieb die Temperatur so lange konstant, dass nach jeder Seite mindestens fünf Ausschläge gemessen werden konnten. Dieselben waren dann immer sehr konstant, wie folgendes Beispiel, das einem der Protokolle entnommen ist, zeigt:

190,8	mm	bei	540°					
190,0	„	„	540°	kommutiert		811,8	mm	bei 539°
190,0	„	„	539°	„	„	811,5	„	„ 539°
189,5	„	„	539°	„	„	811,2	„	„ 539°
188,5	„	„	538°	„	„	811,5	„	„ 539°

Die Berechnung erfolgte wieder nach dem früher beschriebenen Verfahren. Die Mittelwerte aus acht Messreihen, deren Maximalabweichung ungefähr 0,05 Volt beträgt, stellen die Ordinaten zu den zugehörigen Temperaturen als Abszissen in ein Koordinatensystem eingezeichnet, eine gekrümmte Linie dar, welche um eine Gerade schwankt und durch eine solche ersetzt werden kann (siehe Fig. 61, S. 224). Die nebenstehende Tabelle gibt unter $E_{beob.}$ die Mittelwerte aus den acht Messreihen, unter $E_{ber.}$ die nach dem graphischen Verfahren (S. 202) ermittelten, eine Gerade bildenden Werte der elektromotorischen Kraft, unter Δ die Differenzen zwischen beiden.

Von den Differenzen Δ sind ungefähr ebensoviel positiv wie negativ, die Lage der Geraden entspricht also der geforderten Bedingung, dass ungefähr gleich viele Punkte der Mittelwertskurve oberhalb wie unterhalb ihr liegen.

Aus den Werten der elektromotorischen Kraft der Polarisation für 430° und 660° ergibt sich der Temperaturkoëffizient zu

$$\frac{dE}{dT} = \frac{1{,}6623 - 1{,}4895}{-230} = -0{,}000751.$$

Die elektromotorische Kraft der Polarisation von geschmolzenem Zinkchlorid lässt sich demnach darstellen durch die Formel:

$$E_{t>430^0} = 1{,}662 - 0{,}000751\ (t - 430^0).$$

$Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$.

Temperatur Grad	E beob.	E ber.	Δ
430	1,661	1,662	+ 0,001
440	1,652	1,655	+ 0,003
450	1,643	1,647	+ 0,004
460	1,633	1,640	+ 0,007
470	1,628	1,632	+ 0,004
480	1,622	1,625	+ 0,003
490	1,617	1,617	0,000
500	1,611	1,610	— 0,001
510	1,603	1,602	— 0,001
520	1,596	1,595	— 0,001
530	1,588	1,587	— 0,001
540	1,583	1,580	— 0,003
550	1,576	1,572	— 0,004
560	1,570	1,565	— 0,005
570	1,561	1,557	— 0,004
580	1,552	1,550	— 0,002
590	1,544	1,542	— 0,002
600	1.535	1.535	0,000
610	1,528	1,527	— 0,001
620	1,521	1,520	— 0,001
630	1,513	1,512	— 0,001
640	1,504	1,505	+ 0,001
650	1,494	1,497	+ 0,003
660	1,483	1,490	+ 0,007
		Mittlerer Fehler ± 0,0065	

Vergleicht man diese Werte der Polarisation mit den von Lorenz und Czepinski gefundenen, so zeigt sich, dass letztere um etwa 0,1 Volt niedriger liegen als erstere (siehe auch Fig. 61). Es kann angenommen werden, dass diese Werte depolarisiert sein müssen. Garrard fand den Zersetzungspunkt von geschmolzenem Zinkchlorid bei 467° zu 1,505 Volt, entsprechend dem Umstand, dass sein Trog noch viel stärker der Depolarisation ausgesetzt gewesen sein muss, als dies bei den Versuchen von Lorenz und Czepinski der Fall war.

Da der Temperaturkoëffizient über das ganze Temperaturintervall, innerhalb welchem gemessen wurde, konstant ist, so wird

$$= 2 \times 23041\,(1{,}662 + [273 + 430]\,0{,}000751)$$
$$= 100{,}93 \text{ Cal. für alle Temperaturen.}$$

Um diese Zahl mit der aus den thermochemischen Daten berechenbaren Wärmetönung vergleichen zu können, müssen wir von ihr das Wärmeäquivalent der von der Atmosphäre bei der Vereinigung von 1 Grammatom Zink mit 1 Mol Chlor geleisteten Arbeit abziehen. Diese Arbeit beträgt mRT Cal., wenn m die Anzahl der bei der Reaktion verschwindenden Gramm-Moleküle bedeutet. In der folgenden

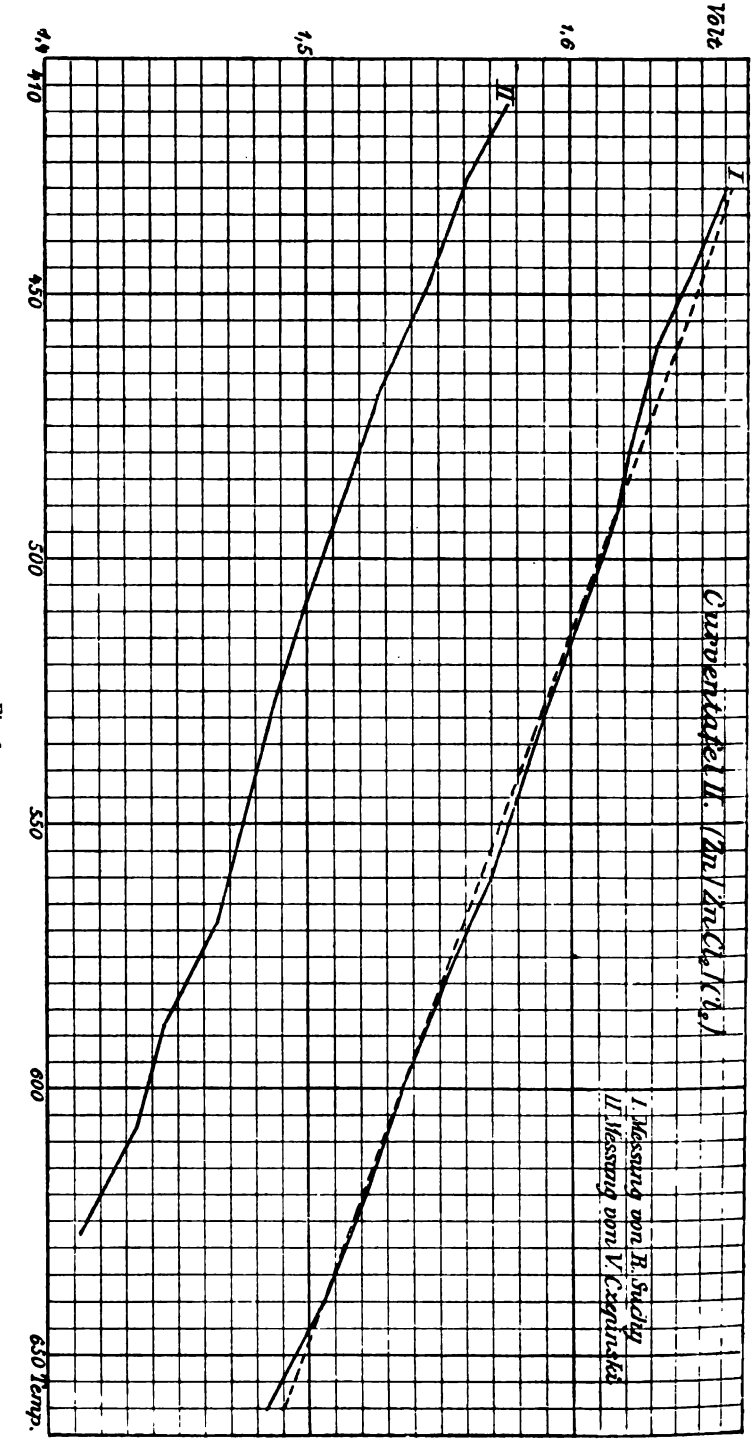

Volt
1,4
1,5
1,6
410
450
500
550
600
650 Temp.
I
II
Curventafel II. (Zn / Zn Cl₂ / Cl₂)
I. Messung von R. Suchy
II. Messung von V. Czepinski

Fig. 61.

Tabelle sind unter A diese Arbeitsbeträge und unter $U - A = U_{el.}$ die auf elektrischem Wege gewonnenen Wärmetönungen verzeichnet.

Die molekulare Bildungswärme des Zinkchlorids beträgt nach Thomsen 97,2 Cal. bei 18°.

Da $\frac{dE}{dT}$ konstant ist, so ist die Molekularwärme des Reaktionsproduktes gleich der Summe der Atomwärmen der reagierenden Bestandteile (siehe S. 188), und daher

$$U_t = U_0 + S_{Zn} - S_{Zn\,Cl_2},$$

worin S_{Zn} die latente Schmelzwärme des Zinks und $S_{Zn\,Cl_2}$ die des Chlorzinks ist, welche nicht bekannt ist. In der letzten Reihe der folgenden Tabelle befindet sich die so berechnete Wärmetönung $U_{2\,\text{therm.}}$ verzeichnet, während unter $U_{1\,\text{therm.}}$ die Umrechnung unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen sich befindet.

Temperatur Grad	U	A	$U - A - U_{el.}$	$U_{1\,\text{therm.}}$	$U_{2\,\text{therm.}}$
450	100,93 Cal.	1,45	99,48 Cal.	$97{,}59 - S$	$99{,}03 - S$
500		1,55	99,38 „	$97{,}46 - S$	
550		1,65	99,28 „	$97{,}39 - S$	
600		1,75	99,18 „	$97{,}27 - S$	
650		1,85	99,08 „	$97{,}16 - S$	

Die Übereinstimmung dieser Bestimmung mit den thermochemischen Daten darf als eine ausserordentlich gute angesehen werden.

10. Kadmiumchlorid und Kadmiumbromid.

Nur der Vollständigkeit halber sei hier noch der Auswertung der freien Bildungsenergie gedacht, welche R. Lorenz und O. H. Weber (l. c. S. 195) aus den Polarisationsmengen an diesen beiden Salzen ausgeführt haben. Dieselben können auf Genauigkeit keinerlei Anspruch machen. Sie sind nur dadurch beachtenswert, weil sie den ersten Fall darstellen, wo die Formel von Gibbs-Helmholtz auf Elektroden angewendet wurde, die bei hohen Temperaturen aus Metalldämpfen gebildet waren (siehe hierüber S. 83).

Die Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Die Darstellung von U' als Kurve ergibt statt einer Parallelen zur Temperaturachse eine Kurve, deren Differentialquotient mit steigender Temperatur stets wächst. Die Werte oberhalb 900° gehören wohl schon in das Gebiet derjenigen Unregelmässigkeiten, die auch bei den anderen untersuchten Elektrolyten auftreten und

für die die Formel von Gibbs-Helmholtz nicht mehr angewendet werden darf (siehe S. 189.)

$Cd \mid Cd\,Cl_2 \mid Cl_2$.

t	E	$-\frac{dE}{dT}$	U	A'	$U - A' = U_{el.}$	$U_{th.}$
964	0,3479					
		0,0600				
960	0,5881					
		0,0604				
957	0,7694					
		0,01661				
950	0,8851					
		0,00688				
945	0,9186					
		0,00591				
935	0,9776					
		0,00392				
920	1,0365					
		0,00252				
911	0592					
		0,00217				
908	0657		167,21	> 3,54	< 163,67	
		0,00208				
890	1031					
		0,00187				
880	1218		151,05	> 3,46	< 147,59	
		0,00177				
870	1395					
		0,001577				
850	1710		135,57	> 3,37	< 132,2	
		0,00144				
830	1998		128,5	> 3,3	< 125,2	
		0,00123				
820	2121		117,8	3,28	114,2	
		0,00106				
790	2439		109,25	3,2	107,05	
		0,0 114				
780	2553	— — —	113,162	3,159	110,0	
778	2575		86,040	2,102	83,938	$94.73 - S_3$
770	2656		86,225	2,088	84,137	
760	2720		86,225	2,066	84,159	
750	2798		86,316	2,046	84,270	
740	2865		86,358	2,026	84,332	
730	2932		86,400	2,006	84,394	
718	2978		86,288	1,982	84 306	
708	3024		86,239	1,962	84,277	
690	3088		86,048	1,926	84,122	
680	3146		86,048	1,906	84,142	
660	3254		86,013	1,866	84,147	
650	3314		86,021	1,846	84,175	
640	3377		86,044	1,826	84,218	
626	3457		86,040	1,798	84,242	
618	3529		86,059	1,782	84,377	
603	3593		86,054	1,752	84,302	
600	3613		86,062	1,746	84,316	
590	3680		86,104	1,726	84,378	$94.73 - S_3$

Mittelwert des $\frac{dE}{dT} = 0{,}000580$.

Die Messungen oberhalb 780° sind leider nicht so gut, dass für U_t ein ganz regelmässiger Gang sich ergibt. Es hat daher auch keinen Sinn, aus diesen Angaben die Änderung von U_t nach der Temperatur rechnerisch genauer zu verfolgen und für die Dissociationswärmen u. s. w. Berechnungen anzustellen. Man kann allenfalls noch U_{780} zu einer Berechnung oder besser Schätzung der Verdampfungswärme verwerten. Die Differenz

$$U_{780} - U_{\text{2. Gebiet}} = 110{,}0 - 84{,}2 \text{ Cal.}$$

gibt etwa 26 Cal. für S_1', während sie nach Barus' Messungen und Sutherlands Berechnung nach der Formel von Clausius

$$S_1' = (V_1 - V_2)\, T \cdot \frac{dp}{dT},$$

worin V_1 und V_2 die spezifischen Volumina im gasförmigen und flüssigen Zustand bedeuten, den Betrag von 28 bis 29,6 Cal. erreicht. Die Berechnung nach der Troutonschen Regel

$$\frac{S_1'}{T} = \text{konstant} = \text{etwa } 22{,}5$$

gibt, wie auch Traube ausgeführt hat, viel zu niedrige Werte (etwa 20 Cal.).

Kadmiumbromid. Als Mittelwert des $\frac{dE}{dT}$ ergab sich nach der graphischen Methode (S. 202) der Wert $\frac{dE}{dT} = -0{,}000486$. Mit diesem wurde die Änderung der Gesamtenergie berechnet; wie die Tabelle zeigt, ergab sie sich in guter Annäherung als konstant.

$Cd \mid CdBr_2 \mid Br_2$.

t	E	$-\frac{dE}{dT}$	U	A'	$U - A' = U_{el.}$	$U_{th.}$
720	1,0799		72,003	1,986	70,017	$75{,}2 - S_{CdBr_2}$
700	1,0885		71,952	1,946	70,006	
680	1,0985	Konstant = 0,000486	71,963	1,906	70,057	
670	1,1034		71,966	1,886	70,080	
660	1,1086		71,980	1,866	70,114	
640	1,1177		71,952	1,826	70,126	
620	1,1272		71,944	1,786	70,158	
610	1,1319		71,933	1,766	70,167	$75{,}2 - S_{CdBr_2}$

Aus $U_{th.}$ und $U_{el.}$ ergibt sich, von Versuchsfehlern abgesehen, die molekulare Schmelzwärme des Bromkadmiums zu 5,0 bis 5,2 Cal., eine Zahl, die wohl der Grössenordnung nach nicht schlecht bestimmt sein dürfte.

11. Ketten mit festen Stoffen.

Über die Polarisation in einigen festen erhitzten Stoffen liegen Beobachtungen von F. Haber und St. Tolloczko („Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 41, S. 407 [1904]) vor. Zunächst wurde eine Mischung von Bariumchlorid und Bariumkarbonat der Untersuchung unterworfen. Schmilzt man reines Bariumchlorid in einem Nickeltiegel, den man mit dem positiven Pol einer Stromquelle verbindet und lässt man bei 550 bis 600° (Schmelzpunkt 965°) durch die starre Masse Strom zu einer Kathode fliessen, die man während des flüssigen Zustandes in die Schmelze gesenkt hat, so entsteht an der Wand des Nickeltiegels in schönen gelben Kristallen das wasserfreie Nickelchlorür. Setzt man der Masse beim Schmelzen Bariumkarbonat zu, so bleibt dieselbe klar, ein Zeichen, dass sich letzteres in dem Bariumchlorid auflöst.

Man senkt nunmehr in die Schmelze eine Kathode von Eisen, Platin oder einen Graphitstab ein und elektrolysiert bei 550 bis 600° nach dem Erstarren der Schmelze. Es erfolgt dann eine Abscheidung von Kohle in Dendritenform an der Kathode (siehe Teil I, S. 201), während sich an der Anode wiederum, wie oben erwähnt, Nickelchlorür bildet. Die Stromstärke während dieser Versuche wurde mittels eines Milliampèremeters mit Nebenschlüssen bestimmt, die Spannung am Troge wurde mittels eines Präzisionsvoltmeters ermittelt, das an den einen Gefällsdraht geschaltet war, mittels dessen die Spannung unter Zuhilfenahme eines Lippmannschen Kapillarelektrometers als Nullinstrument auskompensiert wurde. Die Polarisation wurde ebenso nach Unterbrechung des elektrolysierenden Stromes ermittelt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

1. Nickeltiegel, Graphitkathode, Elektrolyt $BaCl_2$ + etwa 5 Prozent $BaCO_3$.

Zeit Minuten	Grad C.	Spannung Volt	Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt momentan	dauernd
0	580	6,0	22	—	—
25	550	10,4	30	2,44	—
45	555	10,2	37	2,40	1,96
70	555	10,0	40	—	1,97
105	552	9,9	44	—	1,99
160	552	9,0	45	—	1,97
180	552	9,0	45	2,3	—
190	382	19,8	4,3	2,70	1,93
215	385	19,8	4,0	2,98	2,12

Unter Momentanwerten der Polarisation sind solche verstanden, die nach Ausschalten des elektrolysierenden Stromes eben noch am Kapillarelektrometer beobachtet werden konnten. Bei 550° und darüber ist der Abfall der Polarisation mit der Zeit zunächst ein rascher, bei niedriger Temperatur erfolgt er langsamer. Als Dauerwerte sind die Zahlen eingetragen, die sich fünf und mehr Minuten dauernd erhielten.

2. Nickeltiegel, Platinkathode (einseitige Fläche 0,78 qcm), Elektrolyt 80 Prozent $BaCl_2$ + 20 Prozent $BaCO_3$.

Zeit Minuten	Grad C.	Spannung Volt	Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt momentan	dauernd
0	600	18,4	42		
60	600	18,4	50		
90	600	13,0	44	2,99	1,94
125	600	13,0	48		
165	600	9,6	50		

3. Reines Bariumchlorid im Nickeltiegel mit einer Graphitkathode ergab folgende Werte:

Zeit Minuten	Grad C.	Spannung Volt	Stromstärke Milliampère	Polarisation
0	600	32	35	
125	620	11,6	34	nach 1 Min. 1,93
140	600	11,6	36	nach 5 Min. 1,88
170	600	11,4	47	

Hierbei bildete sich an der Kathode Bariumchlorür. Die erhaltenen Werte von 1,94 entsprechen daher der Bildung von Bariumchlorür bei der Elektrolyse.

Unter Umständen werden jedoch bei den Versuchen mit Zusatz von $BaCO_3$ noch niedrigere Polarisationswerte erhalten, welche der Abscheidung des Kohlenstoffes entsprechen.

4. Nickeltiegel, Graphitkathode von 6 mm Durchmesser. Elektrolyt $BaCl_2$ + 10 Prozent $BaCO_3$.

Zeit Minuten	Grad C.	Spannung Volt	Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt			
0 bis 180	etwa 600	5,0 bis 5,7	37 bis 50	—			
195	340	7,6	8	nach Sekunden	bezw. Minuten		
				0	2,8	3′	1,82
				10″	2,4	4′	1,68
				20″	2,12	5′	1,68
				1′	2,06	6′	1,70
				2′	1,88	10′	1,56
						15′	1,50

5. Nickeltiegel, Graphitkathode wie oben, Elektrolyt $BaCl_2$ + 20 Prozent $BaCO_3$.

Zeit Minuten	Grad C.	Spannung Volt	Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt
0 bis 224	etwa 560	12,5 bis 7,2	36 bis 44	—
225	550	7,2	41	nach Minuten
				1' 1,68
				4' 1,57

6. Nickeltiegel, Platinkathode in Gestalt eines Netzes, in welchem sich $BaO + BaCO_3$ befand, eingesenkt in eine reine Schmelze von $BaCl_2$.

Zeit Minuten	Grad C.	Spannung Volt	Stromstärke Milliampère	Polarisation in Volt			
0 bis 315	640	7 bis 9,4	22 bis 40	—			
				nach Minuten			
320	600	9,0	50	0'	¾'	1¾	8¾
				1,63	1,52	1,52	1,51
335	580	—	—	0'	1'	2'	4'
				1,67	1,54	1,52	1,46
410	560	6,0	27		1'	2'	3'
				—	1,52	1,50	1,50

Die Deutung der hier beobachteten Verhältnisse ergibt sich nach Haber und Tolloczko durch folgende Überlegungen. Geht man von der Vorstellung aus, dass die festen Elektrolyte zur Zerlegung eine Kraft brauchen, welche sich nach der Regel von Thomson berechnen lässt, so ist für die Bildung von Barium und Nickelchlorür bei der Elektrolyse des festen Bariumchlorids mit Nickelanode und unangreifbarer Kathode eine Polarisation von 2,65 Volt zu erwarten. Denn die Wärmetönung der Reaktion

$$Ba + NiCl_2 = BaCl_2 + Ni + 122400 \text{ cal}$$

ergibt sich zufolge der von Güntz („Compt. rend.", Bd. 136, S. 1071 [1903]) ermittelten Reaktionswärme zu

$$Ba \text{ (fest)} + 2H_2O + \text{aq} = Ba(OH)_2 \text{ aq} + H_2 \text{ (trocken)} + 92500 \text{ cal.}$$

Bei den tatsächlichen Versuchen mit reinem Bariumchlorid ergibt sich die Polarisation, sogleich nach Stromunterbrechung gemessen, zu 2,86 Volt. Dieser Wert ist aber sicher zu niedrig, da die Polarisation nachweisbar nach der Stromunterbrechung äusserst rasch verschwindet. Es muss also bei der Elektrolyse eine weit höhere elektromotorische Gegenkraft im System herrschen. Aber auch bei dauernder Polarisationsentladung zeigt sich der Wert von 2,65 Volt nicht als ausgezeichneter Punkt, vielmehr sinkt die Ent-

ladespannung des Systems sehr rasch auf 1,97 bis 1,93 Volt, um daselbst konstant zu bleiben. Dieser Wert entspricht der Reaktion

$$2\,BaCl + NiCl_2 = 2\,BaCl_2 + Ni$$

Hieraus folgen weiter folgende Gleichungen:

$$Ba + Cl = BaCl + 115\,800 \text{ cal},$$
$$BaCl + Cl = BaCl_2 + 81\,200 \text{ cal},$$
$$Ba + BaCl_2 = 2\,BaCl + 34\,600 \text{ cal}$$

Hingegen ergibt sich für die Reaktion

$$2\,Ba + NiCl_2 = 2\,BaCl + Ni$$

der Wert von 3,4 Volt, und für die Reaktion

$$3\,BaO + C + 2\,NiCl_2 = 2\,Ni + 2\,BaCl_2 + BaCO_3$$

der Wert von 1,6 Volt.

Ersterer Wert folgt nach Haber und Tolloczko, indem die Bildungswärme des Bariumchlorürs von 115 800 cal verdoppelt und hiervon die Bildungswärme des Nickelchlorids von 74 700 cal abgezogen wird.

Die drei Reaktionen sind durch folgende Gleichungen verknüpft:

$$Ba + 3{,}4 \cdot F \rightleftarrows Ba^{\cdot},$$
$$Ba + 2{,}65 \cdot 2F \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot},$$
$$Ba^{\cdot} + 1{,}9 \cdot F \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot},$$

während der Wert von 1,6 Volt, der sich ebenfalls stationär einstellt, von der Mitwirkung des Bariumkarbonats herrührt.

12. Die Knallgaskette bei hohen Temperaturen.

Vollständige Klarheit in diese Verhältnisse wurde erst durch die ausgezeichnete Arbeit von F. Haber und L. Bruner („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 10, S. 697 [1904]) gebracht. Einerseits wurde durch diese Untersuchungen festgestellt, worauf die Reversibilität der Sauerstoffelektrode bei der Elektrolyse des geschmolzenen Ätznatrons beruht. Es zeigte sich, dass hierbei die in dem Elektrolyten vorhandenen Manganverbindungen die Rolle des Sauerstoffüberträgers übernehmen (siehe S. 170). Anderseits wurde gezeigt, dass auch Kohle-Elektroden in geschmolzenem Ätznatron lediglich als Wasser-

Temperatur Grad	Luftsauerstoffelektrode	Wasserstoffelektrode	Folglich elektromotorische Kraft der Knallgaskette Volt
312	— 0,265		1,24
336	— 0,294	Konstant	1,21
360	— 0,314	bei	1,20
388	— 0,333	— 1,48	1,17
412	— 0,353	bis	1,15
472	— 0,431	— 1,51	1,07
532	— 0,472		1,03

stoffelektroden fungieren und dass die elektromotorische Kraft des Brennstoffelementes nichts anderes als die elektromotorische Kraft einer Knallgaskette bei höherer Temperatur sei (siehe S. 168). Haber und Bruner fanden für die Knallgaskette vorstehende Werte.

Die hier angeführten Einzelpotentiale dieser Reihen sind beiderseits gegen die gleiche Elektrode gemessen, deren Absolutwert nicht bekannt ist, was aber für diesen Fall irrelevant war (siehe S. 171). Durch Addition der erhaltenen Werte folgt die elektromotorische Kraft der Knallgaskette, die in der letzten Spalte der Tabelle angeführt ist.

Aus diesen Zahlen und ihrem Vergleich mit den oben erwähnten von R. Lorenz und J. Sacher (S. 83) sowie Le Blanc und J. Brode (siehe Kap. „Zersetzungsspannung") ziehen F. Haber und L. Bruner den sehr bemerkenswerten Schluss, dass bei diesen hohen Temperaturen die oft diskutierte Verschiedenheit zwischen der Kraft für Bildung von Knallgas aus Wasser (1,68 Volt) und der Kraft der Gaskette (1,139 Volt) hier verschwunden ist. Die Ursache ist darin zu sehen, dass in der Ätznatronmanganat-Elektrode eine gut funktionierende Sauerstoffelektrode vorliegt, während das platinierte Platin in wässerigen Elektrolyten nach übereinstimmender Erfahrung keine gut funktionierende Elektrode ist (vergl. neuerdings dazu Wulf, „Zeitschr. f. phys. Chemie", Bd. 48, S. 95 [1904]). Auch chemisch hat man vom Vorgang an der platinierten Platinelektrode kein klares Bild, da die chemischen Beziehungen von Sauerstofflösungen im Platin zu Platinoxydul und atmosphärischem Sauerstoff nicht bekannt sind (vergl. L. Woehler, „Ber. d. Deutsch. chem. Ges.", Bd. 36, S. 3475 [1903], und „Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 40, S. 423 [1904]).

Auf der anderen Seite hat die Knallgaskette bei höheren Temperaturen eine Komplikation, welche die Grovesche Gaskette bei gewöhnlicher Temperatur nicht hat. Bei der letzteren entsteht aus Wasserstoff und Sauerstoff flüssiges Wasser. Die Änderung der Gesamtenergie setzt sich also additiv zusammen aus der Bildungswärme und der Kondensationswärme eines Moles Wasserdampf. Bei der pyrochemischen Knallgaskette entsteht aus Wasserstoff und Sauerstoff mit Ätznatron eine Lösung von Wasser in Ätznatron, und die Änderung der Gesamtenergie ergibt sich als Summe aus der Bildungswärme und der Lösungswärme eines Moles Wasserdampf. Diese Lösungswärme erweist sich sehr gross, entsprechend der Wahrnehmung, dass die Ätznatronschmelze oberhalb 300° die letzten Anteile Wassers sehr fest bindet (siehe hierüber Teil I, S. 23, und Teil III, S. 79).

Gemäss

$$A - T\frac{dA}{dT} = Q$$

ergibt sich für die Änderung der Gesamtenergie zwischen 312° C. und 412° C. der Wert von 81650 Cal.

Die Bildungswärme des Wasserdampfes kann bei dieser Temperatur zu 58650 Cal. angenommen werden, so dass 23000 Cal. für die Bindung von 1 Mol. Wasserdampf durch eine unbegrenzt grosse Menge der Schmelze in dem gedachten Temperaturintervall übrig bleiben. Haber und Bruner vergleichen hierauf die freie Energie der pyrochemischen Knallgaskette mit der gewöhnlichen Knallgaskette. Zunächst wird die freie Energie der Wasserbildung in irgend einem wasserhaltigen Medium berechnet. p_{H_2O}, der Dampfdruck des Wasserdampfes über diesem Medium, p_{H_2} und p_{O_2}, die Spannungen des Wasserstoffes und Sauerstoffes, seien hierzu gegeben.

Ferner wird die Gleichung $A - T\frac{dA}{dT} = Q$ integriert, wobei folgender Ausdruck erhalten wird: $A =$ konstant $T - T\int\frac{Q}{T^2}\cdot dT$.

Haber und Bruner zerlegen des weiteren die Konstante in zwei Summanden, von denen der eine bei ausgeglichenen Konzentrationen verschwindet und der andere die unter den Versuchsbedingungen herrschenden darstellt, so dass sie die Form annimmt:

$$\text{Konstant} = a + b\log^{10}\frac{(p_{H_2})^2\,(p_{O_2})}{(p_{H_2O})^2}.$$

Der Wert von a wird ermittelt aus irgend einem bekannten Wert von A. Hierzu benutzen Haber und Bruner die Angabe Boses („Zeitschr. f. phys. Chemie", Bd. 38, S. 1 [1901]), nach welcher die freie Energie der Knallgasbildung bei 25° 42645 Cal. ist. Ferner wird Q als Funktion von T dargestellt durch den Ausdruck

$$Q_T = Q_O + \sigma' T + \sigma'' T^2 + \ldots\ldots$$

in welchem $\sigma' + \sigma'' T + \ldots$ die Differenz der mittleren spezifischen Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe bei konstantem Druck, Q_T die Wärmetönung bei T^0 der absoluten Skala, Q_O diejenige beim absoluten Nullpunkt bedeutet.

Für die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck benutzen Haber und Bruner die Werte für permanente Gase und für Wasserdampf. Hieraus ergibt sich mit Hilfe der Bildungswärme des Wasserdampfes $Q_T = 57319 + 2{,}64\,T - 0{,}00104\,T^2$, und man erhält schliesslich unter Annahme von $p_{H_2} = p_{O_2} = 0{,}969$ Atmosphären, $p_{H_2O} = 0{,}031$ Atmosphären die Formel: $A = 57319 - 2{,}29\,T\,(4{,}24 + 2{,}65\log^{10} T + 2\log^{10} p_{H_2O}) + 0{,}00104\,T^2$.

Setzt man die absoluten Temperaturen $T = 585$; 685; 805 entsprechend 312, resp. 412, resp. 532 ° C. ein, so erhält man folgende Zahlen, die man zum Vergleich neben die aus den Einzelpotentialen der Elektroden abgeleiteten Werte stellt.

Grad C.	Volt gefunden	Volt, berechnet für Gleichgewicht mit atmosphärischem Wasserdampf	Volt Differenz
312	1,24	1,00	0,24
412	1,15	0,955	0,195
532	1,03	0,901	0,129

Wie ersichtlich, stimmen diese Werte nicht genügend genau mit den von der Formel verlangten überein. Rechnet man aus den Zahlen für die pyrochemische Knallgaskette bei verschiedenen Temperaturen die Konstante a unter der Annahme, dass bei allen Temperaturen zwischen dem Wasser der Schmelze und dem Wasserdampf der Luft Verteilungsgleichgewicht herrscht, so ergibt sich a bei:

312 ° C. zu 11,2
412 ° C. „ 5,2
532 ° C. „ — 0,5

Damit drängt sich die Vorstellung auf, dass die Annahme vom Verteilungsgleichgewicht zwischen dem Wasser der Schmelze und dem Wasserdampf der Luft nicht zutrifft. Rechnet man umgekehrt aus der Gleichung die Werte des Wasserdampfdruckes, so erhält man:

Temperatur	Wasserdampftension in Millimeter *Hg*
312 ° C.	0,00171
412 ° C	0,032
532 ° C.	0,52

Diese Dampftensionswerte kann man nach Haber und Bruner nicht betrachten, ohne über ihre Kleinheit zu stutzen. Dieselben scheinen zu bekunden, dass in der Schmelze zwei Phasen vorhanden sind, deren thermodynamisches Gleichgewicht mit Wasserdampf bei sehr kleinen Drucken des letzteren stattfindet, sich aber bei einem abweichenden Wasserdampfdruck nur ungemein langsam herstellt. Der äussere Augenschein spricht für einen solchen zweiphasigen Zustand der Schmelze, weil dieselbe vom sogen. Schmelzpunkt (310 °) aufwärts bis zu hohen Temperaturen trübe bleibt und beim Abkühlen von recht hohen Temperaturen her auch wieder weit über ihrem Schmelzpunkte (310 °) trübe wird.

Dies steht im Zusammenhange mit einer Erscheinung, welche F. Haber und St. Tolloczko bei der Elektrolyse des festen Ätznatrons auffanden (siehe Teil I, S. 204). Erstarrtes Ätznatron besitzt noch längere Zeit und weit unter seinem Schmelzpunkte eine Leit-

fähigkeit, die viel grösser ist, als wenn es einmal vollständig abgekühlt und danach durch Erwärmen wieder auf die Beobachtungstemperatur gebracht wird. Dies zeigt, dass unterhalb des Schmelzpunktes (312°) solche Verzögerungen in der Umwandlung der Phasen bestehen, wie man sie oberhalb desselben hier nach den Werten der elektromotorischen Kraft annehmen darf.

Nachschrift während der Korrektur.

Weiteres über die elektromotorische Kraft der Knallgaskette bei hohen Temperaturen findet man bei F. Haber, „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 11, S. 606 (1905); ferner F. Haber: „Thermodynamik technischer Gasreaktionen", München und Berlin, 1905, S. 161. Da es nicht mehr möglich war, auf die an diesen Stellen gegebenen Ausführungen hier ausführlich einzugehen, sei nur in äusserster Kürze auf dieselben Bezug genommen.

Haber verfährt in der Weise, dass er, wie bereits im Vorstehenden angedeutet, die elektromotorische Kraft der Knallgaskette sowohl für gewöhnliche Temperaturen, als auch für höhere Temperaturen rein thermodynamisch berechnet. Diese Berechnung wird in ähnlicher Weise, wie dies für die Berechnung der freien Energie von Ketten mit geschmolzenen Salzen oben dargelegt ist (siehe S. 182), vorgenommen, indem in die Gleichung von Gibbs-Helmholtz der Kirchhoffsche Ausdruck für die Abhängigkeit der Gesamtenergie eines chemischen Systems von der Temperatur eingeführt wird. Diese letztere ist als eine Funktion der spezifischen und latenten Wärmen des betreffenden Systems bestimmbar (S. 184). Ferner wird in die Gleichung von Gibbs-Helmholtz für die freie Energie der van't Hoffsche Ausdruck eingesetzt, welcher diese als Funktion des chemischen Gleichgewichtes und der maximalen, chemischen Arbeitsleistung bei der reversiblen und isothermen Betätigung des Systems zum Ausdruck bringt. Solcherart erhält Haber für die freie Energie der Knallgasreaktion den Wert:

$$A = 57\,650 - 1{,}85\,T \ln T + 0{,}00165\,T^2 - RT \ln \frac{[H_2O]}{[H_2][O_2]^{1/2}} - 2{,}28\,T,$$

in welchem A die freie Energie, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und die eingeklammerten Werte [ ] Partialdrucke bedeuten. Mittels dieser Formel wird die elektromotorische Kraft der Knallgaskette berechnet und die so erhaltenen Zahlen stimmen in befriedigender Weise mit den gemessenen elektromotorischen Kräften derselben überein.

D.
Zersetzungsspannung.

1. Einleitung.

Zersetzungsspannung. Wie bereits eingangs des Abschnittes über Polarisationen (siehe S. 1) hervorgehoben wurde, nimmt das Ohmsche Gesetz für einen von Gleichstrom durchflossenen elektrolytischen Trog die Form an:

$$I \cdot W = E - e.$$

In dieser Formel bedeutet I Stromstärke, W Widerstand, E Klemmenspannung und e diejenige elektromotorische Kraft, welche sich im Troge während der Elektrolyse ausbildet (elektromotorische Gegenkraft, Polarisation). Dieselbe ist im allgemeinen keine Konstante, vielmehr ist sie, insbesondere bei schwachen Strömen (kleinen Stromdichten), von der Stromstärke abhängig. Da nun die Stromstärke selbst wiederum von der am Troge herrschenden Klemmenspannung E abhängig ist, so kann man schreiben:

$$e = f_1(I) = f_2(E),$$

wobei f_1 und f_2 irgendwelche Funktionen bedeuten.

Exponiert man einen elektrolytischen Trog einer bestimmten Klemmenspannung, so wird, entsprechend obiger Formel, die hindurchgehende Stromstärke I variabel sein. Solange nämlich eine gegenelektromotorische Kraft im Troge noch nicht ausgebildet ist (was für den allerersten Moment des Stromschlusses als Grenzfall angenommen werden darf), wird die Stromstärke I bei der Klemmenspannung E nur von dem Widerstande des Troges nach der Gleichung:

$$I \cdot W = E; \ (e = o)$$

abhängen. Ist der Widerstand des Troges klein, so wird, wie ersichtlich, die Stromstärke, welche im ersten Momente den Trog durchfliesst, verhältnismässig nicht unbeträchtlich sein. Sobald sich infolgedessen eine Elektrolyse im Troge vollzieht, muss der Strom in dem Masse geschwächt werden, als sich nunmehr die gegenelektro-

motorische Kraft e im Troge ausbildet. Die Stromstärke, welche sich unter diesen Umständen während dieser Periode einstellt, wird dann entsprechend der Gleichung:

$$I \cdot W = E - e; \ (e < E)$$

verlaufen. Solange man mit verhältnismässig kleinen Klemmenspannungen operiert, tritt der Fall ein, dass die ausgebildete gegenelektromotorische Kraft bis zur Grösse der Klemmenspannung (man nennt diese auch die „polarisierende elektromotorische Kraft") anschwillt. In diesem Falle muss dann in der Gleichung

$$I \cdot W = E - e; \ (e = E),$$

die rechte Seite Null werden und folglich, da sich nun der Widerstand des Troges bei diesen Vorgängen nicht oder doch nur unwesentlich ändert, so muss die Stromstärke I gleich Null werden.

Exponiert man daher, wie dies soeben angenommen wurde, einen elektrolytischen Trog einer bestimmten verhältnismässig kleinen Klemmenspannung so, dass diese an demselben konstant erhalten wird, so erhält man alles in allem folgendes Erscheinungsbild: Zunächst wird ein Stromstoss durch den Trog hindurchfliessen, der immer kleiner und kleiner wird, bis er endlich ganz oder fast völlig verschwindet. Es ist also in diesem Falle die Spannung E nicht im stande, einen dauernden endlichen Strom durch den Trog hindurchzutreiben.

Die Art und Weise, einen elektrolytischen Trog einer bestimmten konstanten Klemmenspannung zu exponieren, kann verschieden sein. Entweder man wendet als polarisierende elektromotorische Kraft galvanische Elemente von verschiedener Stärke an oder man schaltet eine bestimmte elektromotorische Kraft über einen Widerstand (z. B. einen ausgespannten Widerstandsdraht), von dem man eine Abzweigung zum Troge anbringt, so dass nur ein bestimmter Teil der ganzen elektromotorischen Kraft als Klemmenspannung für den Trog wirken kann. Mittels einer derartigen Einrichtung (die den Namen „Gefällsdraht" führt) ist man im stande, einen elektrolytischen Trog versuchsweise beliebigen verschiedenen polarisierenden Spannungen aussetzen zu können. Beginnt man bei den kleinsten, indem man jedesmal nach der Exposition des Troges den erhaltenen Stromstoss abwartet, und steigt allmählich zu immer höheren elektromotorischen Kräften auf, so kann man diejenige polarisierende Spannung finden, bei welcher zum erstenmal ein dauernder Strom durch den Trog hindurchfliesst. Dies zeigt an, dass unter den gerade herrschenden Umständen die im Troge ausgebildete gegenelektro-

motorische Kraft (e) nicht mehr bis zu dem Werte der polarsierenden (E) anzuschwellen im stande ist, sie wird einen gewissen mehr oder weniger konstanten Wert erreicht haben, der unter dem Werte von E bleibt. Da nun in diesem Falle in der Gleichung $I \cdot W = E - e$ die rechte Seite dauernd grösser als Null ist, so wird, wie ersichtlich, ein dauernder und endlicher Strom durch den Trog hindurchfliessen, der zugleich eine dauernde Elektrolyse im Troge hervorrufen wird. Diejenige polarisierende Klemmenspannung am Troge, welche gerade auf dieser Grenze steht, bezeichnet man als die „Zersetzungsspannung" des betreffenden Elektrolyten.

Reststrom. Zur praktischen Bestimmung dieser Zersetzungsspannungen, die für die verschiedenen Elektrolyten sehr charakteristische Werte darstellen, eignet sich der hier angegebene Weg nicht völlig. Dies rührt davon her, dass der Punkt, an welchem die Zersetzungsspannung erreicht ist, in Bezug auf die Schärfe und Präzision seines Eintrittes durch den sogen. „Reststrom" gestört wird. Exponiert man nämlich einen elektrolytischen Trog einer bestimmten konstanten Klemmenspannung, so zeigt es sich, auch wenn dieselbe noch verhältnismässig klein ist, dass der zuerst entstehende Stromstoss wohl in kürzester Zeit ausserordentlich abgeschwächt, allein doch niemals ganz vollkommen zu Null wird. Dies rührt davon her, dass die während der Stromstösse sich ausbildende gegenelektromotorische Kraft tatsächlich niemals ganz bis zu dem Werte der polarisierenden Klemmenspannung anzuschwellen vermag, sie bleibt stets um ein kleines gegen diese zurück, und dies muss, wie aus der Formel ersichtlich ist, dazu führen, dass ein dauernder äusserst schwacher Strom von unendlich kleiner Grössenordnung durch den Trog hindurchgeht. Indem nun dieser Strom bei allen Versuchen gleichsam nach dem Stromstosse übrig bleibt, wurde er von Nernst mit dem Namen **„Reststrom"** bezeichnet. Der Reststrom schwillt in der Nähe der Zersetzungsspannung unter Umständen an, so dass der Punkt, in welchem er dem endlichen dauernden elektrolysierenden Strome weichen muss, undeutlich wird. Man hilft sich nun, um den Zersetzungspunkt scharf zu bestimmen, in der Weise, dass man die Gleichung nach e auflöst, wobei man erhält: $e = E - I \cdot W$, und e aus verschiedenen Werten von I und E die in der Nähe des sich ungefähr kundgebenden Zersetzungspunktes auswertet (wobei natürlich W bekannt sein muss). Dies Verfahren ist darin begründet, dass die Werte von e in der Nähe des Zersetzungspunktes kaum mehr eine Änderung mit I oder E (als deren Funktion) erfahren.

Die praktische Bedeutung der Zersetzungsspannung eines Elektrolyten ist ohne weiteres klar, wenn man bedenkt, dass es sich hier um eine Spannung am Troge handelt, die unter allen Umständen überwunden werden muss, um einen Körper in dauernder Elektrolyse zu erhalten.

In vielen Fällen ist diese Spannung identisch mit der elektromotorischen Kraft desjenigen galvanischen Elementes, das im elektrolytischen Troge durch Absatz der Substanzen auf den Elektroden vom Strome selbst erzeugt wird. Doch können zu diesem (reversiblen) Teil der Zersetzungsspannung noch andere Kräfte hinzukommen, die nur während des Stromdurchganges an den Elektroden wirksam sind. (Irreversible Teile der Zersetzungsspannung.)

2. Geschichtliches und ältere Beobachtungen.

Ohne Zweifel ist Faraday derjenige gewesen, der sich zum erstenmal die Frage vorlegte, ob zur Zersetzung eines gegebenen Elektrolyten eine bestimmte Spannung erforderlich sei oder ob die Abscheidung der Ionen auch schon bei Anwendung der kleinsten elektromotorischen Kräfte am Troge erfolgt. Die betreffenden Versuche und Ideen Faradays sind in der achten Reihe seiner Experimentaluntersuchungen über Elektrizität („Phylosophical Transact." 1834; „Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 35; siehe auch „Ostwalds Klassiker", Nr. 87, S. 107 u. ff.) in meisterlichen Worten dargelegt. Sie verdienen allgemeiner, als dies wohl bisher geschehen ist, beachtet zu werden. Faraday stellte zunächst Versuche darüber an, ob und welche Elektrolyte schon von einem einzigen Plattenpaare einer Voltaschen Säule aus Zink und Platin zersetzt würden. Hierbei fand er, dass eine Zersetzung in vielen Fällen nicht stattfindet, „selbst wenn die Säule (aus einem Plattenpaare) so kräftig wirkt, d. h. also so gross ist, dass sie Metallstäbe zum Rotglühen bringen kann". „Diese Schwierigkeit (der Nichtzersetzung)", so sagt er weiter, „entspricht gänzlich dem Antagonismus der den Strom erzeugenden chemischen Verwandtschaft mit der zu überwindenden, und hängt durchaus von der relativen Intensität beider ab. Denn wenn die Summe der Kräfte jener ein gewisses Übergewicht über die Summe der Kräfte dieser besitzt, erlangen die ersteren die Oberherrschaft, bedingen den Strom und überwältigen die letzteren, so dass die Substanz, welche diese letzteren äussert, ihre Bestandteile sowohl der Richtung als der Menge nach in völliger Übereinstimmung mit dem Laufe derjenigen ausgibt, die die letztere Wirkung aus-

üben.“ Hierauf kommt Faraday auf die Wasserzersetzung zu sprechen und fährt fort: „In der Wasserzersetzung hat man im allgemeinen ein chemisches Prüfmittel für den Durchgang eines elektrischen Stromes gesucht. Allein nun begann ich den Grund des Misslingens (die Nichtzersetzung) einzusehen, sowie auch einer von mir am Jodkalium beobachteten Tatsache, der nämlich, dass Körper nach der Beschaffenheit und Intensität ihrer gewöhnlichen chemischen Verwandtschaften mit ungleicher Leichtigkeit durch einen gegebenen Strom zersetzt werden. Dieser Grund schien mir in einer Rückwirkung auf die den Strom zu erregen suchenden Verwandtschaften zu liegen, und ich hielt es für wahrscheinlich, dass es viele Substanzen gäbe, die durch den Strom einer einzigen Zink-Platin-Kette zersetzt werden könnten, wiewohl das Wasser deren Wirkung widersteht. Ich fand bald, dass dieses der Fall sei, und da diese Versuche neue und schöne Beweise von der direkten Beziehung und Gegenwirkung der den Elektrizitätsstrom erzeugenden und der ihm sich widersetzenden chemischen Verwandtschaften darbieten, so werde ich im folgenden dieselben beschreiben.“

Neben den wässerigen Lösungen, wie Jodkalium, von denen er fand, dass sie durch ein einziges Plattenpaar zersetzt würden, dehnte er, wie stets, seine Versuche auch auf geschmolzene Salze aus. Auf diese Weise fand er, dass geschmolzenes Zinnchlorür sowie geschmolzenes Silberchlorid von einem Plattenpaare zersetzt würden. Hingegen wurden nicht zersetzt mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, verdünnte Salzsäure, Glaubersalzlösung, geschmolzener Salpeter, geschmolzenes Bleichlorid und geschmolzenes Bleijodid. Bei den vorstehenden Versuchen operierte Faraday mit einem Plattenpaare, das lediglich in Schwefelsäure eintauchte, und er resümiert: „Diese Versuche beweisen genugsam, dass ein einziges Plattenpaar Körper elektrolysieren und in ihre Bestandteile zerlegen kann. Sie zeigen auch in niedlicher Weise die direkte Beziehung und Gegenwirkung der chemischen Verwandtschaften an den beiden Wirkungspunkten. In den Fällen, wo die Summe der widerstrebenden Verwandtschaften in der elektrolytischen Zelle kleiner war, als die Summe der tätigen Verwandtschaften im galvanischen Element, fand eine Zersetzung statt, allein in den Fällen, wo die erstere Summe grösser war, widerstand der Körper der Zersetzung, und kein Strom ging über. Es ist jedoch klar, dass die Summe der tätigen Verwandtschaften im galvanischen Element erhöht werden kann, wenn man andere Flüssigkeiten als verdünnte Schwefelsäure anwendet, und wenn die Verwandtschaften so erhöht sind, führen die von mir vor-

getragenen Ansichten zu dem Schluss, dass Körper, welche bei den vorgehenden Versuchen widerstanden, dann auch zersetzt werden müssen.“ Faraday fügt nun zu den folgenden Versuchen der Schwefelsäure in seinem einpaarigen Elemente noch Salpetersäure hinzu, und fand dann, dass Glaubersalzlösung, Salzsäure und Silbernitratlösung jetzt zersetzt wurden. Ferner zeigten sich jetzt geschmolzener Salpeter, geschmolzenes Bleichlorid und geschmolzenes Bleijodid als zersetzbar, was früher nicht der Fall war. Als immer noch nicht zersetzbar oder undeutlich fand er eine Lösung von Bleiacetat sowie verdünnte Schwefelsäure. Er fährt fort: „Die Erhöhung der Intensität des von einer einfachen Voltaschen Kette hervorgebrachten Stromes mit der Verstärkung der chemischen Aktion ist hier genugsam deutlich. Um sie jedoch in ein noch helleres Licht zu setzen und um zu zeigen, dass die Zersetzungswirkung in den letzteren Fällen nicht bloss von der Fähigkeit zur Entwicklung von mehr Elektrizität abhänge, wurden Versuche angestellt, bei denen die entwickelte Elektrizitätsmenge ohne Veränderung in der Intensität der erregenden Ursache vergrössert war.“ Diese Versuche stellte Faraday in der Weise an, dass er die Platten bei Benutzung von reiner Schwefelsäure in seinem Elemente vergrösserte, bei Anwendung der Salpeter-Schwefelsäure aber verkleinerte. Er erhielt dieselben Resultate. Im Anschluss daran schreibt er dann: „Die direkte Beziehung, welche so in der einfachen Voltaschen Kette zwischen der Intensität des elektrischen Stromes und der Intensität der an dem Orte, wo das Dasein und die Richtung des elektrischen Stromes bedingt wird, in Tätigkeit gesetzten chemischen Aktion experimentell nachgewiesen ist, führt zu dem Schluss, dass man bei Anwendung geeigneter Körper, wie geschmolzener Chloride, Salze, Lösungen von Säuren u. s. w., welche auf die angewandten Metalle mit verschiedenen Graden von chemischer Kraft einwirken und auch bei Anwendung von Metallen in Verknüpfung mit Platin oder mit anderen, welche in dem Grade der zwischen ihnen und der erregenden Flüssigkeit oder dem Elektrolyte ausgeübten chemischen Aktion verschieden sind, in den Stand gesetzt werde, eine Reihe von vergleichungsweise konstanten, durch elektrische Ströme von verschiedener Intensität hervorgebrachten Wirkungen zu erhalten, und nach diesen eine Skala zu entwerfen, mittels welcher durch künftige Untersuchungen die relativen Elektrizitätsgrade genau festzusetzen seien.“ Er bemüht sich auch, sogleich eine solche Skala aufzustellen und ordnet die von ihm untersuchten Körper in

folgende Reihe, „worin jeder durch einen schwächeren Strom zersetzt wird, als der nächstfolgende“:

Die Reihe ist: Kaliumjodid (gelöst), Silberchlorid (geschmolzen), Zinnchlorür (geschmolzen), Bleichlorid (geschmolzen), Bleijodid (geschmolzen), Salzsäure (gelöst), Wasser (angesäuert mit Schwefelsäure). Zu dieser Tafel bemerkt er noch, dass es wesentlich sei, bei den Versuchen die zur Zersetzung verschiedener Körper erforderliche elektrolytische Intensität zu bestimmen, die Natur des Elektrodenmaterials und der anderen anwesenden Körper zu berücksichtigen, indem diese sekundäre Aktionen bedingen können.

„Wenn bei einer Elektrozersetzung eines der abgeschiedenen Elemente eine Verwandtschaft zu der Elektrode oder zu den in der umgebenden Flüssigkeit befindlichen Körpern besitzt, so wird dadurch die der Zersetzung widerstrebende Verwandtschaft zum Teil aufgehoben und man findet nicht den wahren Ort des Elektrolyts in einer Tafel der obigen Art“. Da sich Chlor, wie Faraday hervorhebt, bei den geschmolzenen Salzen leicht mit dem als Anode dienenden Platin verbindet, Jod aber schwer, so erklärt er seine Tafel für fehlerhaft in Rücksicht auf die Reihenfolge Bleichlorid und Bleijodid. Wenn ferner bei der Wasserzersetzung nicht bloss Schwefelsäure, sondern auch Salpetersäure anwesend sei, so wird das Wasser leichter zersetzt, da sich der Wasserstoff, anstatt ausgetrieben zu werden, sekundär mit der Salpetersäure umsetzt. Es werden auf diese Weise die der Zersetzung widerstrebenden Verwandtschaften geschwächt und die Bestandteile des Wassers können mit einem Strom von geringerer Intensität getrennt werden. Faraday meint auch, man könne dies Prinzip benutzen, um in der erwähnten Skala die Initialintensitäten kleinerer Grade zu ermitteln, indem man die Kraft eines Stromes von konstanter Intensität verbindet mit dem Gebrauch von Elektroden, die zu den aus dem zersetzten Elektrolyten entwickelten Elementen verschiedene Grade der Verwandtschaft besitzen.

Ebenso wie Faraday nach dem soeben Dargelegten als der Entdecker der Zersetzungsspannung gelten muss, kann er diesen Ruhm auch in Betreff der Auffindung des „Reststromes“ in Anspruch nehmen. Wir finden seine diesbezüglichen Untersuchungen in dem Kapitel: „Über die zur Elektrolyse notwendige Intensität“ der achten Reihe seiner Untersuchungen über Elektrizität zusammengestellt („Philosoph. Transact.“ 1834; „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 38; „Ostwalds Klassiker“, Nr. 87, S. 144; siehe auch diese Monographie Teil II, S. 34). Er fand, dass es zum Verständnis mancher

Umstände bei der Voltaschen Aktion erforderlich sei, womöglich entscheidend zu bestimmen, ob Elektrolyte der Wirkung eines elektrischen Stromes unterhalb einer gewissen Intensität widerstehen können und ob die so der Elektrolyse widerstehenden Körper den Strom dann nach Art von Metallen leiten oder ob sie unter solchen Verhältnissen als Isolatoren wirken. Um dies zu entscheiden, ging er aus von seinen Versuchen über die Zersetzungsspannung, von denen eben berichtet wurde. Er fand es für notwendig, nachdem er festgestellt hatte, dass verschiedene Körper „mit verschiedener Leichtigkeit vom Strome zersetzt würden", zu untersuchen, „ob ein Strom wirklich durch einen Elektrolyten gehen könne, ohne denselben zu zersetzen". Zu diesem Zwecke schaltete er in ein und denselben Stromkreis eine Batterie aus einem Plattenpaar, ferner das von ihm entdeckte Knallgasvoltameter und dann zwei Elektroden, zwischen die ein mit Jodkalium befeuchtetes Papier gebracht werden konnte. Letzteres sollte dazu dienen, um festzustellen, ob ein Strom im Stromkreise anwesend sei. Während zwölf Tage langem Stromschlusse zeigte das Jodkaliumpapier stets deutlich Jodabscheidung, während in dem Voltameter keinerlei Gasblasen aufgetreten waren. Faraday schloss hieraus, dass ein Strom von äusserst geringer Intensität im Stromkreise vorhanden gewesen war, also auch das Voltameter durchfloss, ohne eine sichtbare Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff hervorgebracht zu haben. Auch eine Lösung von Natriumsulfat zeigte die Eigenschaft, einen Strom leiten zu können, dessen elektrolytische Wirkung in diesem Elektrolyt nicht, wohl aber mit dem Jodkaliumpapier sichtbar wurde. Auch geschmolzenes Bleichlorid zeigte diese Eigenheit. Hingegen konnte sie Faraday an geschmolzenem Silberchlorid nicht auffinden. In diesem Falle stellte er stets Silberabscheidung auch schon bei den kleinsten, ihm zur Verfügung stehenden elektromotorischen Kräften fest. Zweifelhaft fielen ihm seine Versuche mit geschmolzenem Salpeter aus.

Während so durch Faraday die Grundlagen unserer Kenntnisse über Zersetzungsspannung und Reststrom gelegt wurden, kamen dieselben erst in sehr viel späterer Zeit zur Entwickelung. Allein bei diesem Entwickelungsgange findet sich, wie bei demjenigen über das Faradaysche Gesetz (siehe diese Monographie, Teil II, S. 10), die Eigentümlichkeit, dass bis in die jüngste Zeit auch in diesem Kapitel der Elektrochemie lediglich wässerige Lösungen zum Gegenstande der Untersuchung und als Untersuchungsobjekte gewählt wurden, während gerade hier wie dort die Untersuchung geschmolzener

Salze nicht nur die an den wässerigen Lösungen gemachten Erfahrungen eben lediglich bestätigt werden, sondern im Gegenteil im höchsten Masse geeignet sind, dieselben zu erweitern und in vieler Hinsicht zu ergänzen, zu vervollkommnen und zu vertiefen.

So wurde von Helmholtz die Frage nach der Zersetzungsspannung und dem Reststrom bei der Elektrolyse des Wassers aufgenommen. Den unendlich kleinen Strom, der durch diesen Elektrolyten hindurchfliesst, ohne eine sichtbare Zersetzung hervorzubringen, nannte Helmholtz „Konvektionsstrom" („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 150, S. 483 [1873], siehe auch diese Monographie Teil II, S. 36), und erklärte ihn durch die in dem Elektrolyten gelösten Gase, insbesondere Sauerstoff, welcher von der Anode zur Kathode diffundiert. Bei weiteren Untersuchungen fand er den Zersetzungspunkt des Wassers zu 1,08 Volt („Wiedemanns Annalen der Physik", Bd. 2, S. 737 [1880]).

Berthelot („Ann. chim. et de phys." [5], Bd. 27, S. 89 [1882]) veröffentlichte unter dem Titel „Grenzen der Elektrolyse" eine Reihe von Untersuchungen über die kleinsten elektromotorischen Kräfte, welche im stande sind, die Elektrolyse der Sulfate und einiger anderer Salze einzuleiten.

Im Jahre 1891 erschien dann die grundlegende Arbeit von Le Blanc, in welcher die moderne Theorie und Methodik auf dem Gebiete der Zersetzungsspannung, wie dieselbe bis heute massgebend ist, begründet wurde („Zeitschr. f. phys. Chemie", Bd. 8, S. 298 [1891]). In dieser Arbeit ist der Begriff der Zersetzungsspannung zum erstenmal vollkommen klar formuliert und mit den modernen Anschauungen über die elektromotorischen Kräfte chemischer Systeme verknüpft, und es werden auch zugleich die Methoden der Bestimmung dieser Grösse auf das feinste und genaueste ausgearbeitet und diese Werte für eine ganze Reihe von Salzlösungen, Säuren und Basen ermittelt. In einer weiteren Arbeit untersuchte dann Le Blanc („Zeitschr. f. phys. Chemie", Bd. 12, S. 333 [1893]) den einzelnen Potentialsprung, der an den Elektroden, insbesondere an der Kathode, während der Polarisation herrscht. Es ergab sich hierbei, dass der Potentialsprung an der Kathode, wenn an derselben ein Metall abgeschieden wird, bei dem Zersetzungspunkte der Lösung ganz genau gleich der Potentialdifferenz ist, die eine fertige Metallelektrode freiwillig gegen die Lösung zeigt.

Durch die Arbeiten von Nernst („Ber. d. Deutsch. chem. Ges.", Bd. 1547 [1897]), sowie von Nernst, Glaser und Bose („Zeitschr.

f. Elektrochemie", Bd. 4, S. 355 [1898], und Bd. 5, S. 153 [1898]), wurden die Methoden der Bestimmung der Zersetzungsspannung dann noch weiter verfeinert. Durch die Anwendung des Kunstgriffes, darin bestehend, dass man abwechselnd die eine Elektrode sehr gross macht, während die andere klein bleibt, wird es möglich, die Einzelwerte der Zersetzungsspannung an einer Elektrode ebenfalls zu finden. Man erhält dann nach dieser Methode bei steigender Klemmenspannung am Troge an einer und derselben Elektrode mehrere Punkte, an denen eine dauernde Erhöhung des durch den Trog hindurchgehenden Stromes eintritt, so dass hiernach nicht ein, sondern mehrere Zersetzungspunkte auftreten. Nernst und seine Schüler haben für eine Reihe von Substanzen in wässriger Lösung diese verschiedenen Zersetzungspunkte, sowohl die anodischen als auch die kathodischen, festgelegt. Dieselben entsprechen den Entladungsvorgängen der verschiedenen in einer Lösung vorhandenen Ionen.

Die Frage nach der Zersetzungsspannung geschmolzener Elektrolyte wurde zum erstenmal erst wieder von R. Lorenz im Jahre 1895 aufgenommen („Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 10, S. 78 [1895]; „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 2, S. 318 [1895]). Die Methode, welche in dieser Arbeit in Anwendung gebracht wurde, war jedoch noch eine unvollkommene. Es wurde lediglich die Klemmenspannung ermittelt, bei welcher eine sichtbare Abscheidung noch vom Auge erkannt werden konnte. Wenn auch diese Methode insbesondere bei wässerigen Metallsalzlösungen sehr wohl zur allgemeinen Orientierung über die ungefähre Lage des Zersetzungspunktes geeignet ist, so zeigte sich hier bei geschmolzenem Zinkchlorid als auch bei geschmolzenem Bleichlorid das auffallende Resultat, dass schon mit unverhältnismässig kleinen Spannungen elektrolytische Vorgänge erhalten werden konnten. R. Lorenz führt dies darauf zurück, dass bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Diffusion zwischen Anode und Kathode nicht ausgeschlossen ist, so dass Depolarisationen eintreten, welche die zur Elektrolyse erforderliche Spannung herabsetzen, eine Anschauung, welche, wie oben gezeigt wurde (siehe S. 242), bereits von Faraday für diese Fälle entwickelt worden ist.

Die erste genauere Bestimmung der Zersetzungsspannung eines geschmolzenen Salzes, nämlich des geschmolzenen Zinkchlorids, wurde dann im folgenden Jahre unter Anwendung der exakteren Methoden ebenfalls von R. Lorenz („Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 12, S. 272 [1896]) durchgeführt.

3. Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid.

Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid wurde von R. Lorenz („Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 12, S 272 [1896]) bestimmt. Sie ist zugleich die erste Bestimmung einer Zersetzungsspannung auf dem Gebiete der geschmolzenen Salze. Um diese Bestimmung durchzuführen, ist sehr sorgfältig auf die Vorbereitung der Schmelze zu achten. Zinkchlorid ist sehr hygroskopisch und hält, wie R. Lorenz (siehe diese Monographie, Teil I, S. 133) zuerst gezeigt hat, auch bei hohen Temperaturen Wasser zurück, dessen Anwesenheit die elektrolytischen Vorgänge der einfachen Zerlegung dieses Salzes in Zink und Chlor erheblich stört (siehe hierüber die Ausführungen in Teil I, S. 137 u. ff., und Teil II, S. 19).

Zu diesen Versuchen wurde reines, aus Zink und Salzsäure durch Abdampfen und Schmelzen erhaltenes Zinkchlorid in einem Probierröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase eingeschmolzen. Das Probierröhrchen war in einer Klammer gegen die Ebene des Tisches unter einem Winkel von 45^0 geneigt, angebracht.

Das Röhrchen wurde in passender Weise mittels ein oder zwei Bunsenflammen erwärmt. Nachdem der Inhalt des Röhrchens infolge des immer noch in dem Zinkchlorid vorhandenen Wassers nicht mehr schäumte, wurden vier dünne Kohlenstifte als Elektroden in den Elektrolyten eingesenkt. Dieselben waren in einem für diesen Zweck angefertigten Elektrodenhalter so montiert, dass die zwei oberen Stifte und ebenso die beiden unteren untereinander parallel geschaltet waren. Es bildeten nun die beiden oberen Stifte die Anode, die unteren die Kathode (siehe über diese Versuchsanordnung „Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 10, S. 78 [1895], „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 2, S. 318 [1895], und ferner diese Monographie, Teil II, S. 12).

Während der Elektrolyse steigen die Chlorblasen vermöge der Schieflage der Elektroden auf beiden Seiten und zwischen denselben rasch in die Höhe und an dem oberen Teile des Probierröhrchens in kontinuierlichem Strome an die Oberfläche. Das Zink tropft von den Kathoden in Form sehr kleiner Kügelchen nach abwärts und rinnt an der unteren Wandung des Probierröhrchens zwischen den Kohlenstäben herab, um sich dann in der Spitze des Röhrchens anzusammeln.

Um die Zersetzungsspannung zu bestimmen, war die Einrichtung so getroffen, dass Ströme aus drei Schaltungssystemen in rasch auszuwechselnder Weise dem Elektrolyten zugeführt werden konnten.

Erstens: ein starker Strom (72 Volt), von der Akkumulatorenanlage des Instituts herrührend, der den Zweck hatte, eine schnelle und starke Elektrolyse des eingegebenen Zinkchlorids herbeizuführen. Dieser Strom ermöglichte es, den Elektrolyten verhältnismässig rasch in die verschiedenen Stadien, die er während der Elektrolyse erleidet, nacheinander überzuführen, da sich Zinchlorid niemals durch blosses Schmelzen völlig entwässern lässt, vielmehr die letzten Spuren von Wasser erst durch Elektrolyse ausgetrieben werden können (siehe diese Monographie, Teil I, S. 133 u. ff.). Da auch, ehe aus dem Elektrolyten reines Zink sich abscheidet, zunächst die verunreinigenden Metalle, insbesondere Blei, durch Elektrolyse entfernt werden (siehe diese Monographie, Teil II, S. 111), so ist diese elektrolytische Reinigung nach verschiedenen Richtungen hin wichtig. Anderseits war es möglich, die Zersetzungsspannungen während dieser verschiedenen Stadien zu verfolgen.

Der zweite Stromkreis, in welchem das Röhrchen eingeschaltet werden konnte, ermöglichte es, die Elektrolyse unter variabler Klemmenspannung am Bade auszuführen. Als Stromquelle diente eine Thermosäule, welche durch einen auf einer langen Latte aufgespannten Widerstandsdraht von passendem Widerstande kurz geschlossen war. Durch eine auf dem Widerstandsdraht verschiebbare Klemme war es möglich, von dieser und dem einen Ende des Drahtes eine variable Spannung abzuzweigen. Dieser Stromkreis durchlief dann ein Ampèremeter und den Elektrolyten. Die Spannung wurde an den Klemmen des Bades durch ein Voltmeter gemessen. In den folgenden Tabellen sind E und i die Angaben dieser beiden Instrumente. Gleichzeitig konnte der Gang der Elektrolyse an den Elektroden sehr genau beobachtet werden, er ist in den „Bemerkungen" notiert.

Der dritte Strom, welcher durch den Elektrolyten zirkulieren konnte, war ein von einem Induktorium hervorgebrachter Wechselstrom, mit Hilfe dessen der Widerstand des Elektrolyten ermittelt werden konnte. Es geschah dies mittels Wheatstonescher Brücke unter Anwendung des Telephons. In den folgenden Tabellen sind die so ermittelten Daten mit w bezeichnet.

Die Zersetzungsspannung ε berechnet sich hieraus nach der Formel: $$\varepsilon = E - iw.$$

Anbei einige Messungen und ihre Resultate (siehe S. 248, oben).

Es beziehen sich die nachstehenden Messungen auf einen Elektrolyten, der mittels des starken Stromes zunächst eine Zeit lang elektrolysiert worden war. Doch befand sich derselbe noch nicht völlig über die Anfangsstadien hinaus. Die Entwässerung war zwar

E	i	w	Bemerkung	ε in Volt
0,85	0,03	1,8	Keine deutliche Elektrolyse	0,8
1,00	0,04	1,8	„ „ „	0,93
1,50	0,09	1,8	„ „ „	1,34
1,75	0,15	1,8	Die Elektrolyse beginnt	1,48
2,00	0,29	1,8		1,48
2,15	0,36	1,8	Zink- und Chlorabscheidung in vollem Gange	1,50

möglichst vollkommen, aber noch nicht total beendet. Das (wenige) vorhandene Blei ist vielleicht noch nicht abgeschieden gewesen. Dementsprechend ist der Zersetzungspunkt noch nicht scharf erkennbar. Bei $E = 0{,}85$ gehen bereits 0,03 Ampère durch den Elektrolyten, ohne allerdings deutliche Erscheinungen bezüglich der Zinkabscheidung darin hervorzurufen.

Der Zersetzungspunkt liegt hiernach bei 1,48 bis 1,50 Volt.

Es wurde nun der Elektrolyt abermals anhaltend mit dem starken Strome behandelt und nach einiger Zeit wiederum eine Messung vorgenommen.

E	i	w	Bemerkung	ε in Volt
0,85	0,02	1,7	Keine sichtbare Zersetzung	0,81
1,00	0,03	1,7	„ „ „	0,95
1,25	0,04	1,7	„ „ „	1,18
1,50	0,08	1,7	„ „ „	1,36
1,75	0,14	1,7	Die Elektrolyse beginnt	1,51
2,00	0,28	1,7	Zink- und Chlorabscheidung in vollem Gange	1,52
2,20	0,38	1,7	„ „ „ „ „ „	1,55

Wie man sieht, hat der Widerstand des Elektrolyten noch ein wenig abgenommen und ausserdem tritt der Zersetzungspunkt schon viel schärfer in Erscheinung.

Er befindet sich hiernach bei etwa 1,5 Volt.

Der Elektrolyt wurde nun abermals anhaltend mittels des starken Stromes behandelt, so dass jetzt jede Spur einer Gasentwickelung an der Kathode verschwand, und das ausfallende Metall ganz sicher aus chemisch reinem Zink bestand. Die Resultate der nunmehrigen Messungen sind:

E	i	w	Bemerkung	ε in Volt
0,85	0,00	1,7	Keine Zersetzung	—
1,00	0,00	1,7	„ „	—
1,25	0,04	1,7	Schwache Zersetzung	1,18
1,50	0,04	1,7	„ „	1,43
1,75	0,15	1,7	Deutliche Zersetzung	1,49
2,00	0,30	1,7	„ „	1,49
2,20	0,41	1,7	Lebhafte Zersetzung	1,50

Der Widerstand des Bades ist unverändert geblieben. Der Zersetzungspunkt des Salzes (mitten aus seiner völlig normalen Elektrolyse herausgegriffen) zeigt sich jetzt mit sehr bedeutender Präzision. Die Stromstärke ist dementsprechend bei den niedrigeren Badspannungen völlig auf Null gesunken. Die Zersetzungsspannung beträgt hiernach 1,49 bis 1,50 Volt.

Ohne Zweifel ist der Grund, weshalb sich bei den letzten Versuchen der Zersetzungspunkt scharf kundgibt, nicht nur in der Beschaffenheit des Elektrolyten zu suchen, sondern auch besonders in derjenigen der Anoden, die sich inzwischen auf die Chlorentwickelung formiert haben, wie dies in dieser Monographie bei Besprechung der Erscheinungen des Faradayschen Gesetzes und der Stromausbeute an der Anode ausgeführt wurde (siehe Teil II, S. 81, vergl. auch Teil III, S. 65).

Des weiteren muss bemerkt werden, dass der hier gefundene Wert für die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Zinkchlorids in erheblicher Weise mit den späteren Messungen über die Polarisation in diesem Salze und über die elektromotorische Kraft der geschmolzenen Zink | Chlor | Kette (siehe hierüber diese Monographie, S. 20 u. 220) übereinstimmt.

4. Verschiedene andere Salze.

Die Zersetzungsspannung verschiedener geschmolzener Salze wurde von C. C. Garrard („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 6, S. 214 [1899]; „Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 25, S. 273 [1900]) bestimmt. Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Als elektrolytischer Trog dienten Röhren (etwa 10 cm lang und 1 cm inneren Durchmesser) aus schwer schmelzbarem Glas. Dieselben wurden jedesmal mit so viel Salz beschickt, dass (geschmolzen) etwa 1 bis 2 cm des unteren Endes gefüllt waren.

Die Elektroden, aus reinen Kohlenstäben, etwa 3 mm Durchmesser, hatten einen Widerstand von 4,5 Ohm pro Meter, sie waren von sehr gleicher Zusammensetzung und zeigten sich als chemisch rein. Sie wurden von den Elektrolyten (mit Ausnahme des Bleibromids, siehe S. 28 u. 36) gar nicht angegriffen. An dem oberen Ende wurden sie etwa 3 cm elektrolytisch mit Kupfer überzogen. Dadurch wurde ein guter Kontakt mit dem Elektrodenhalter hergestellt. Vor jeder Messungsreihe wurden die Elektroden in Wasser ausgekocht und dann geglüht.

Als Heizvorrichtung diente ein Bleibad (siehe Fig. 62). Das Gefäss und das Bad, in welchem sich das Blei befand, wurde mit

einer dicken Doppelwand aus Asbest umhüllt, nach Art eines Lothar Meyerschen Luftbades („Ber. d. Deutsch. chem. Ges.“, Bd. 16, S. 1087 [1883]), und oben mit einer etwa 2 cm dicken Schicht aus einem Gemisch von Gips und Asbestfasern verschlossen. Der eiserne Deckel, mit dickem Asbest unterlegt, wurde mit zwei Röhren versehen, durch welche Kohlendioxyd eingeleitet wurde. Dasselbe ver-

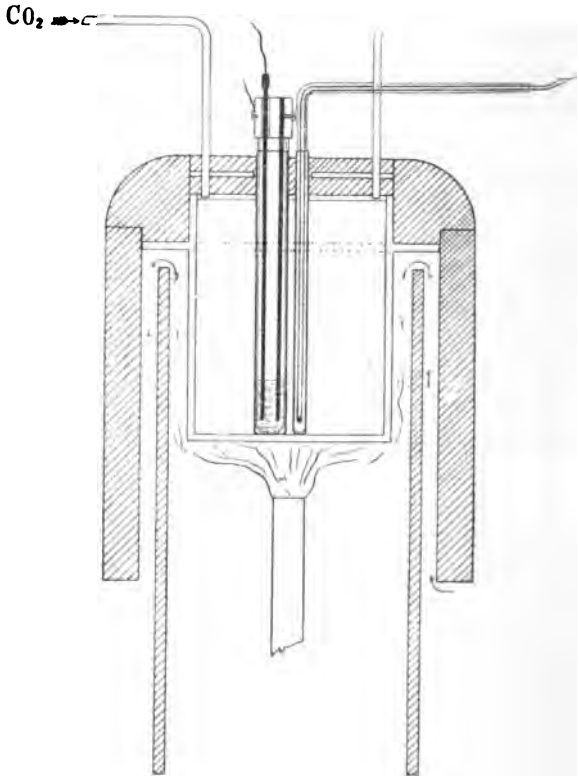


Fig. 62.

hindert grösstenteils das Oxydieren des Bleis im Bleibade. Die zwei dünnwandigen eisernen Röhren, in welche der Zersetzungstrog, bezw das Thermoelement passten, wurden auch am Deckel befestigt, aber isoliert durch Asbest. Sie reichten bis an den Boden des Gefässes (ein eiserner cylindrischer Tiegel, 11 cm breit, 13 cm hoch, mit Absatz seitwärts) und waren von gleicher Wanddicke; ein etwaiger Unterschied in der Temperatur zwischen jeder Röhre und dem Bade würde daher bei beiden nahe gleich sein. Das Bad wurde mit einem grossen Bunsenbrenner erhitzt. Ein guter Gasdruckregulator (nach Moittessier) hielt den Gasdruck ganz konstant. Eine all-

mähliche Änderung der kalorischen Werte des Gases konnte durch eine geringe Drehung des mit Skala und Zeiger versehenen Gasregulatorhahnes zur Kompensation gebracht werden. Die gesamten Vorrichtungen funktionierten vorzüglich. Stundenlang blieb die Temperatur konstant bis auf Schwankungen innerhalb eines oder zweier Grade.

Als Stromquelle diente eine Batterie von Akkumulatoren, kurz geschlossen durch einen Konstantandraht mit einem Quecksilberschleifkontakt. Damit konnte man beliebig grosse Spannungen abzweigen. Der Widerstand des Troges wurde nach der Kohlrauschschen Methode mit Telephon und Wechselstrom gemessen. Die Schaltung war so getroffen, dass durch Umlegen einer Wippe das Voltmeter und der Hauptstromkreis ausgeschaltet wurden und der Brückenkreis eingeschaltet. Dadurch vermag man den Widerstand gleich nach Stromdurchgang zu messen. Ein ziemlich gutes Minimum war im allgemeinen zu bekommen. Zur Messung der Temperatur wurde ein Platin- und Platin-Iridium-Thermoelement benutzt. Die zusammengeschweissten Drähte wurden mittels eines Tonrohres isoliert und in einem dünnwandigen, zugeschmolzenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glas eingeschlossen. Das Glasrohr wurde rechtwinkelig gebogen und das zugeschmolzene Ende in das oben beschriebene Eisenröhrchen gesetzt. Die beiden anderen Enden der Drähte waren in Wasser getaucht. Zur Eichung wurden die Siedepunkte des Naphtalins und des Schwefels und der Schmelzpunkt des Aluminiums verwendet, welche Werte genau festgestellt sind. Die Eichung wurde während der Dauer der Versuche mittels Schwefel kontrolliert; es ergab sich fast vollständige Konstanz. Die Spannung des Elementes wurde an einem d'Arsonvalschen Galvanometer (Dosenform) abgelesen. Die Empfindlichkeit war eine solche, dass 1^0 C. geschätzt werden konnte.

Die Beobachtungsmethode war folgende: Eine bestimmte Spannung wurde an die Zelle gelegt und die Stromintensität, sobald dieselbe einen konstanten Wert erreichte, gemessen. Zu diesem Ende war es nötig, im allgemeinen einige Minuten, manchmal aber etwas länger, zu warten. Gleichzeitig mit der Strommessung wurde auch die Spannung beobachtet. Durch Umlegen der Wippe wurde der Brückenkreis eingeschaltet und der Widerstand des Troges sofort gemessen. Die Spannung wurde dann vergrössert und dasselbe wiederholt. In der Nähe des Zersetzungspunktes, der durch grobe Vorversuche in einer anderen Portion Salz vorher roh bestimmt worden war, waren die Vergrösserungen der Spannung jedesmal sehr

klein. Für jede Messreihe wurde stets frische Substanz benutzt. Die Werte der Spannung und des Stromes wurden auf Koordinatenpapier aufgetragen. Die so bestimmten Zersetzungspunkte (scharfe Knicke in den Kurven) wurden stets unter Berücksichtigung des Widerstandes Eichung und Nullstellung des Voltmeters u. s. w. korrigiert. Es möge bemerkt sein, dass die Knicke stets wohl definiert und eckig sind. Bei gewöhnlichen wässerigen Lösungen dagegen sind die Zersetzungspunkte meistens abgerundet. Dies hat nach Bose („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 5, S. 153 [1898]) seine Ursache in den Ionenkonzentrationsänderungen an den Elektroden. Dieselben können offenbar bei reinen geschmolzenen Salzen nicht eintreten.

Bei den einwertigen neutralen Salzen liess sich nur ein Zersetzungspunkt finden. Es wurden folgende Werte erhalten:

Substanz	Temperatur Grad C.	Zersetzungspunkt Volt
Jodkalium	674	0,833
Jodnatrium	650	0,812
Chlorsilber	560	0,752
Bromsilber	566	0,469
Jodsilber	564	0,348

Bei der Untersuchung der zweiwertigen geschmolzenen neutralen Salze, wie z. B. den Haloïdverbindungen des Bleis, Kadmiums u. s. w., wurden zwei Zersetzungspunkte gefunden. Folgende Resultate wurden erhalten:

Substanz	Temperatur Grad C.	Erster Zersetzungspunkt	Zweiter Zersetzungspunkt
Jodblei	495	0,396	0,705
Chlorblei	608	0,85	
Chlorblei	634		1,254
Chlorkadmium	563	0,715	1,225
Bromkadmium	591	0,62	0,91
Jodkadmium	468	0,515	0,68

Die Erklärung für dieses Verhalten erblickt Garrard a priori in der Wahrscheinlichkeit für deren Existenz in Analogie mit den von Smale („Zeitschr. f. phys. Chemie", Bd. 14, S. 577 [1894]); Glaser („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 4, S. 355 [1898]) und Bose („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 5, S. 153 [1898]) bei den Versuchen über die Zersetzungspunkte des Wassers gefundenen Verhältnisse. Hierbei treten zwei Zersetzungspunkte auf, nämlich:

a) $H_2O = HO' + H'$

b) $HO' = O'' + H'$

Von diesen sind es die Ionen der zweiten Gleichung, die sich beim ersten, reversibeln Punkt des Wassers ausscheiden. Dieser soll sich nach Garrard bei 1,08 Volt befinden und sein Temperaturkoëffizient soll mit dem aus der Gleichung von Gibbs-Helmholtz

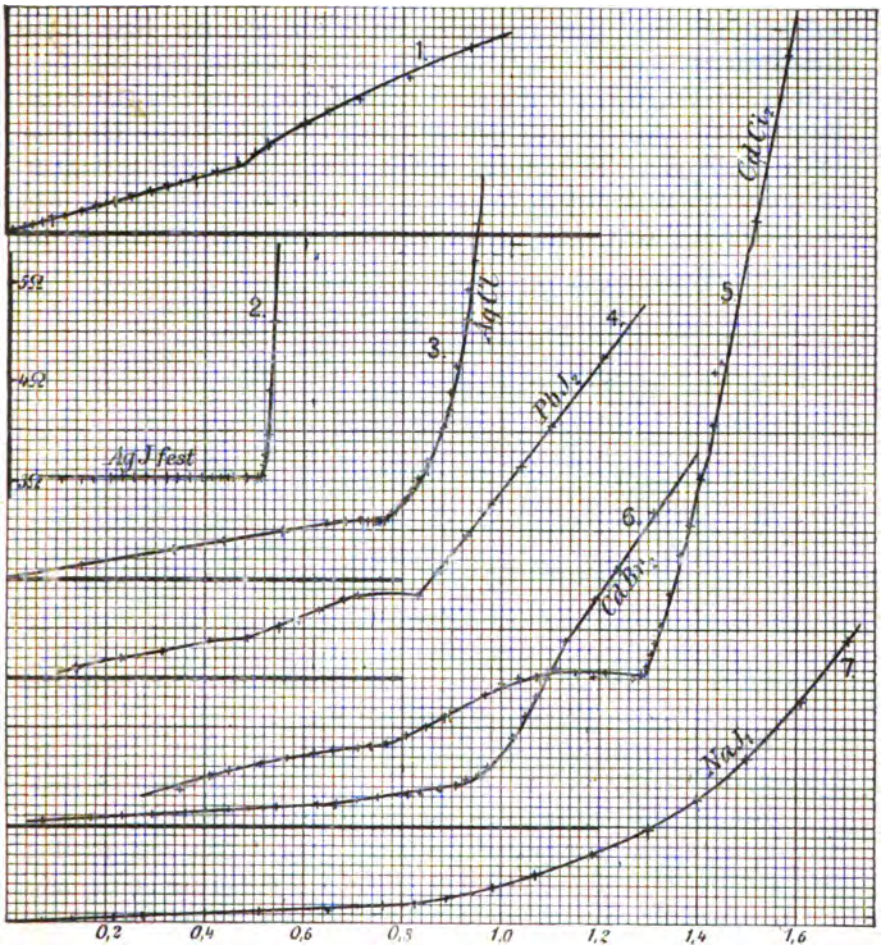


Fig. 63.

(siehe S. 182) gefundenen und mit den thermochemischen Daten übereinstimmen. Die Wahrscheinlichkeit der Existenz ebensolcher Zersetzungen soll nach Garrard hiernach nicht fern liegen, und zwar sollen dieselben nach dem Schema verlaufen:

$$\text{a)}\quad MR_2 = MR' + R'$$

$$\text{b)}\quad MR' = M'' + R',$$

wo M ein zweiwertiges Metall und R ein Halogenatom bedeutet.

Bei dem Zersetzungspunkte der Ionengattungen nach der ersten Gleichung müsste eine zweite Reaktion an der Kathode nach dem Schema:

$$2\,MR = MR + M$$

erfolgen, weil die Salze dieser Metalle mit einwertigen Metallatomen unbeständig seien. Der Verlust an freier Energie, der durch diese Nebenreaktion bedingt sei, verursache die Irreversibilität der Zersetzung, welche bei dem entsprechenden Zersetzungspunkt stattfinde. Da sich nun nach den Anschauungen über die Elektrolyse jenes Paar Ionen zuerst ausscheiden muss, dessen Abscheidung der geringsten elektrischen Arbeit bedarf, so spricht Garrard die von ihm bei den zweiwertigen Salzen gefundenen ersten Zersetzungspunkte als die

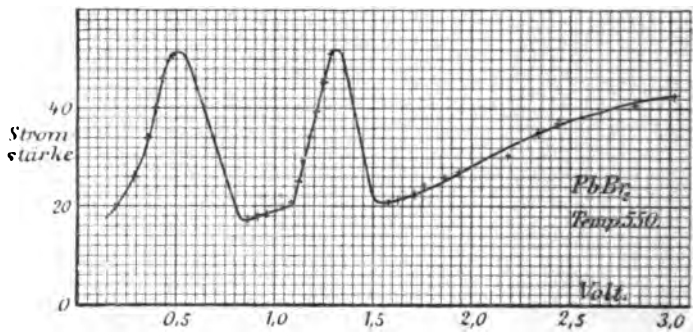


Fig. 64

reversiblen, hingegen die zweiten Zersetzungspunkte, welche nach dem Schema a) erfolgen, als die irreversiblen an.

Die Zersetzungsspannungskurven, welche in dieser Arbeit gefunden wurden, sind in vorstehender Tafel (Fig. 63) zusammengestellt.

Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleibromids wurden sehr merkwürdige Verhältnisse gefunden. Es zeigte sich nämlich eine eigentümliche Steigerung und darauf ein Abfall der Stromstärke mit Zunahme der Spannung. Der Strom nimmt zuerst bis auf ein gewisses Maximum zu, fällt dann rapid, um nachher wieder zu steigen und nochmals abzufallen. Solche bisher unerklärliche Verhältnisse bei Zersetzungspunktbestimmungen sind besonders von Bose („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 5, S. 153 [1898]) beim Falle der Elektrolyse der gesättigten Oxalsäurelösungen bemerkt worden. Wegen dieser Ähnlichkeit wurden gesättigte Lösungen von Oxalsäure auch untersucht.

Die folgende Tabelle und oben stehende Kurventafel (Fig. 64) stellen den Verlauf des Stromdurchganges mit steigender Spannung bei geschmolzenem Bleibromid dar:

Temperatur 550° C.			
Spannung Volt	Stromstärke Teilstriche	Spannung Volt	Stromstärke Teilstriche
0,197	20	1,241	45,2
0,292	26	1,284	50,8
0,353	34	1,571	21
0,396	40	1,627	21,2
0,440	46	1,714	22,4
0,480	51	1,764	24,5
0,860	17,5	1,864	25,5
0,914	18,3	1,94	26,2
0,965	18 6	2,19	30,4
1,046	19,5	2,34	35
1,088	21	2,44	37,1
1,116	25,1	2,65	39,3
1,146	39,7	2,82	40 5
1,174	34,1	3,02	42,5
1,204	39,2		

Aus der Kurve ist leicht zu ersehen, dass bei ungefähr 0,3 und 1,1 Volt zwei deutliche Zersetzungspunkte vorliegen.

Bose (l. c.), der, wie gesagt, ähnliche Verhältnisse bei der Elektrolyse der gesättigten Oxalsäurelösungen gefunden hatte, erklärt dieselben durch eine Theorie, die einen Ionenmangel an der kleinen Elektrode (Anode) voraussetzt. Nach Garrard ist aber diese Erklärung nicht zulässig. Vielmehr wurde gefunden, dass eine starke Vermehrung des Widerstandes stattfand, nachdem ein gewisser Wert der Spannung überschritten war. Garrard erklärt daher die Erscheinung durch einen Übergangswiderstand, welcher nach Erreichung des Zersetzungspunktes eintritt und der durch das Anhäufen der Produkte der Elektrolyse an den Elektroden verursacht wird. Um dies zu konstatieren, wurde der Widerstand des Troges nach der Methode von Nernst und Haagn („Zeitschr. f. phys. Chemie", Bd. 23, S. 97 [1897]) während des Stromdurchganges gemessen. Tatsächlich ergab sich der Widerstand des Troges konstant, bis ein gewisser Wert der Spannung (erster Zersetzungspunkt) erreicht war. Sobald diese Spannung überschritten wurde, tritt eine Zunahme des Widerstandes ein. Beispielsweise wurde erhalten:

Temperatur 602°.	
Volt	Ohm
0,064	2,1
0,234	2,3
0,301	2,2
0,842	25,5
1,339	32,2
1,582	57,9

Dies erklärt den Verlauf der Stromstärkekurve. Die Vermehrung des Widerstandes verursacht, dass die Spannung zwischen Elektrolyten und Elektroden noch unter dem Zersetzungspunkt bleibt, daher fällt der Strom.

Bei der Elektrolyse der Oxalsäure wurden ähnliche Zustände gefunden. Die gesättigte Lösung wurde aus vollkommen chemisch reiner Oxalsäure dargestellt. Als Anode diente eine kleine Platinspitze und als Kathode eine grosse Wasserstoffelektrode. Auch hier tritt eine Vermehrung des inneren Widerstandes zu Tage, wie die folgende Tabelle zeigt. Die Messungen wurden ebenfalls mittels der Methode von Nernst und Haagn ausgeführt.

Spannung	Widerstand
0	282 Ω
0,44	282
0,52	290
1,12	350
1,80	450
2,60	1163
3,30	viel grösser

Nachdem man ein paar Minuten hat stehen lassen, ohne zu elektrolysieren, wurde der Widerstand wieder 282 Ohm.

Bei Trögen mit grösserer Widerstandskapazität fand die Zunahme auch statt, wie aus der Tabelle ersichtlich:

Spannung Volt	Widerstand	Spannung Volt	Widerstand
0,33	5181 Ω	1,18	5291
0,43	5155	1,84	5747
0,57	5181	2,53	6452
0,69	5291	3,00	9010
0,87	5051	3,60	viel grösser

Nach einigen Minuten ging der Widerstand auf seinen Anfangswert zurück. Bose hat Tröge benutzt, die kleine Widerstandskapazität hatten, daher ist die oben konstatierte Zunahme des Widerstandes eine gute Erklärung für den eigentümlichen Verlauf seiner Kurven. Eine Zunahme des Widerstandes ist übrigens von vornherein als sehr wahrscheinlich anzunehmen, weil CO_2 auf der kleinen Anode sich absondert. Dieses Gas wird nicht von dem Platin gelöst und nur sehr wenig von der Lösung. Es kondensiert sich auf der Elektrode und bildet einen grossen Widerstand.

Da der Zersetzungspunkt des geschmolzenen Bleibromids sich nicht finden liess durch eine plötzliche Änderung des Bruches $\frac{di}{de}$ (wie gewönlich), versuchte Garrard denselben durch Änderung des Widerstandes mit der Spannung zu beobachten. Eine allmählich steigende Spannung wurde an die Zelle angelegt und gleichzeitig die Stromstärke und der Widerstand gemessen. Bei einem gewissen Punkte (Zersetzungspunkt) fand eine grosse Vermehrung des letzteren statt (vorher blieb er vollständig konstant) und gleichzeitig der eigentümliche Abfall der Stromstärke — ein sicherer Beweis dafür, dass derselbe mit der Widerstandszunahme in engster Verbindung steht. Die folgende Tabelle zeigt dies sehr deutlich.

Temperatur 645° C.

Spannung Volt	Widerstand Ohm	Stromstärke Ampère	Spannung Volt	Widerstand Ohm	Stromstärke Ampère
0,053	2,00	0,0310	0,66	7,00	0,0804
0,101	2,10	0,0416	0,69	8,13	0,0631
0,136	2,02	0,0521	0,76	10,75	0,0542
0,168	2,00	0,0609	0,82	14,7	0,046
0,223	2,04	0,0764	0,85	20,4	0,041
0,274	2,03	0,0868	0,88	29,4	0,037
0,440	2,49	0,0933	0,95	62,5	0,028
0,503	3,16	0,0868	0,97	125	0,026
0,56	3,91	0,0804			

Zersetzungsspannung: 0,22 Volt.

Der erste so bestimmte Zersetzungspunkt beträgt 0,22 Volt. Derselbe ist im Vergleich mit dem Jodid und Chlorid, deron Werte bei dieser Temperatur 0,290 und 0,820 betragen, zu niedrig. Es wurde aber beobachtet, dass derjenige Teil der Kohlenanode, welcher in das Salz eintauchte, ganz zerfressen war. Es findet daher wahrscheinlich eine Art Verbindung zwischen dem Brom und dem Materiale der Elektrode statt. Dies hätte zur Folge, dass die Zersetzungsspannung erniedrigt würde.

Garrard versuchte auch für alle von ihm erhaltenen Zersetzungspunkte und deren Temperaturkoëffizienten die Formel von Gibbs-Helmholtz (siehe S. 182) anzuwenden, wobei er für die einwertigen Salze folgende Resultate erhielt:

Substanz	Temperatur Grad C.	$\frac{dE}{dT}$	Wärmetönung aus $Q = E - T\frac{dE}{dT}$	Wärmetönung aus thermochemischen Daten
Chlorsilber	560	$-6{,}5 \times 10^{-4}$	298 K.	281 K.
Bromsilber	597	$-7{,}3 \times 10^{-4}$	252 „	252 „
Jodsilber	646	$-6{,}5 \times 20^{-4}$	203 „	182 „

Für die zweiwertigen Salze erhielt er die folgenden Resultate:

Substanz	Temperatur Grad C.	Temperaturkoëffizient	Wärmetönung berechnet aus $Q = E - T\frac{dE}{dT}$	Wärmetönung aus thermochemischen Daten
		Erster Zersetzungspunkt.		
Jodblei	495	$-7{,}7 \times 10^{-4}$	456 K.	446 K.
Chlorblei	634	$-8{,}9 \times 10^{-4}$	755 „	757 „
		Zweiter Zersetzungspunkt.		
Jodblei	495	$-6{,}2 \times 10^{-4}$	546 K.	446 K.
Chlorblei	634	-8×10^{-4}	915 „	754 „

Aus dieser letzteren Tabelle schliesst er, dass der erste Zersetzungspunkt der zweiwertigen Salze der reversible sei, da die damit berechneten Wärmetönungen mit den thermochemisch berechneten besser übereinstimmen als die aus den letzteren.

Die vorstehende Arbeit von Garrard ist bezüglich einer ganzen Reihe von darin enthaltenen Schlüssen nicht unwidersprochen geblieben.

Zunächst wendet sich R. Lorenz („Zeitschr. f. anorgan. Chemie". Bd. 23, S. 97 [1900]) gegen die Auffassung Garrards, dass es möglich sei, mit Hilfe der Gleichung von Gibbs-Helmholtz bei geschmolzenen Salzen einen sicheren Entscheid zu treffen, ob eine Reaktion (in diesem Falle ein Zersetzungspunkt) als reversibel gelten könne oder nicht, bezw. die Auswahl zwischen den beiden gefundenen Zersetzungspunkten hiernach treffen zu können. Als Stütze führt er die Erkenntnisse und Erfahrungen an, welche man über die Depolarisationserscheinungen polarisierter Systeme geschmolzener Salze besitzt (siehe S. 48 und 49). Da die Metalle in Salzschmelzen, ob elektrolytisch oder auf gewöhnlichem Wege hineingebracht, „Metallnebel" bilden (siehe Teil II, S. 40) und diese Nebel die Eigenschaft haben, an Halogenanoden als kräftige Depolarisation zu wirken (siehe S. 53 und 76), so werden Polarisationswerte, welche in mit Metallnebeln angefüllten Schmelzen erhalten werden, zu niedrig ausfallen. Gleichzeitig beobachtet man in diesen Fällen Temperaturkoëffizienten der Polarisationswerte, welche grösser sind als diejenigen von Polarisationen in metallnebelfreien Schmelzen (Anodenräumen). Der Depolarisationsvorgang erscheint also teilweise als chemische Wärme wieder, so dass sich die Änderungen der beiden in Betracht kommenden Grössen (freie Energie und gebundene — in diesem Falle entbundene) bis zu einem gewissen Grade auskompensieren. Wie unsicher infolgedessen solche Rechnungen werden, ist in dieser

Monographie im Abschnitt „Elektromotorische Kraft und chemische Wärme“ (siehe S. 189) auseinandergesetzt, und ebendaselbst (S. 217) am Silberchlorid rechnerisch verfolgt. Wäre man im Besitze ganz ausserordentlich genauer thermochemischer Daten, namentlich in Hinsicht auf die Umrechnung der chemischen Wärme auf höhere Temperatur, so würde ja wohl die Verwendung der Formel von Gibbs-Helmholtz für solche Zwecke wesentlich erleichtert werden. R. Lorenz weist ferner darauf hin, dass in elektrolytischen Trögen, in denen Depolarisationen infolge Mangels einer Trennung von Anoden- und Kathodenraum stattfinden, auch das Faradaysche Gesetz nicht erfüllt sei, indem ein Teil der ausgeschiedenen Substanzen, unter Rückbildung des ursprünglichen Elektrolyten, stets verloren geht, was sich in einer Verminderung der Stromausbeute äussert und wodurch überhaupt der Reststrom in diesem Falle entsteht (siehe Teil II, S. 32 und Teil III, S. 48 und 57). Da nun Garrard in einem nachweislich der Depolarisation äusserst zugänglichen Troge gearbeitet hat, so müssen die Werte der Zersetzungsspannung zu niedrige sein, bezw. deren Interpretation kann bezweifelt werden.

Hierauf erwiderte Garrard in der Einleitung und in einem Nachtrage zu seiner ausführlichen Publikation („Zeitschr. f. anorgan. Chem.“, Bd. 25, S. 273 [1900]), dass die Polarisationswerte, welche man erhält, wenn man ein geschmolzenes Salz mit stärkeren Strömen elektrolysiert und hierauf nach dem Ausschalten die Polarisation bestimmt, im Gegenteil zu hohe sein müssten, weil hierbei Übersättigungserscheinungen an den Elektroden auftreten, die eine höhere elektromotorische Kraft zum Gefolge haben müssten.

Was ferner den Reststrom anbelangt, so seien die Verhältnisse bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung folgende: Beim Zersetzungspunkt sei an der Kathode massives Blei vorhanden, und an der Anode werde Chlor von Atmosphärendruck ausgeschieden. Die Spannung sei daher diejenige der Kette: massives Blei | geschmolzenes Bleichlorid | Chlorgas von Atmosphärendruck. Der Reststrom unterhalb des Zersetzungspunktes sei im stande gewesen, diese Kette auszubilden.

Eine allgemeine Entscheidung für die Interpretation der Versuche von Garrard ist bisher noch nicht getroffen, hingegen soll in folgendem an einem einzelnen Beispiel (der Zersetzungsspannung des Bleichlorids) ausführlich dargetan werden, wie die Verhältnisse liegen, wenn das gesamte zur Verfügung stehende Beobachtungsmaterial berücksichtigt wird.

5. Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Bleichlorid.

Wie bereits im vorigen Abschnitt mitgeteilt, wurde die Zersetzungsspannung dieses Salzes von C. C. Garrard (S. 258) durch direkte Bestimmung ermittelt. Es wurden zwei Punkte gefunden, ein niederer bei etwa 0,8 Volt und ein höherer bei etwa 1,2 Volt, beide natürlich mit der Temperatur entsprechend etwas veränderlich. Diese beiden Punkte werden im Sinne der stufenweisen Dissociation dieses Salzes in der Weise gedeutet, dass für den niedrigeren Punkt der reversible Vorgang nach der Gleichung:

$$Pb\,Cl_2 = Pb^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl',$$

angenommen wird, hingegen für den höheren Punkt der irreversible nach der Gleichung:

$$Pb\,Cl_2 = Pb\,Cl' + Cl'.$$

In dem Schmelzflusse werden mithin angenommen die Ionengattungen:

$$Pb^{\cdot\cdot},\ Pb\,Cl',\ Cl'.$$

F. W. Küster (Zeitschr. f. anorgan. Chemie, Bd. 22, S. 388 [1900]) machte darauf aufmerksam, dass ausser diesen Ionengattungen noch andere zu erwarten seien, so dass nicht zwei, sondern mindestens drei Zersetzungspunkte gefunden werden müssten, entsprechend den Reaktionen:

$$Pb^{\cdot\cdot} \longrightarrow Pb^{\cdot},\ Pb^{\cdot\cdot} \longrightarrow Pb, \text{ und } Pb\,Cl' \longrightarrow Pb\,Cl.$$

Auf noch weitere Möglichkeiten in dieser Hinsicht machte R. Lorenz aufmerksam („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 7, S. 753 [1901]). Analog, wie sich bei der Elektrolyse von geschmolzenem Zinnchlorür an der Anode $Sn\,Cl_4$ bildet und analog der Annahme Faradays, nach welcher bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleijodid eine Bildung von $Pb\,J_4$ auftreten soll (siehe Teil II, S. 33), könnte hier die Bildung von $Pb\,Cl_4$ in Betracht kommen. Dies könnte in der Weise erfolgen, dass eine Entladung schon vorhandener $Pb\,Cl_4''$-Ionen angenommen wird. Zu den Möglichkeiten der Dissociation träte also die weitere hinzu nach der Gleichung:

$$2\,Pb\,Cl_2 = Pb^{\cdot\cdot} + Pb\,Cl_4''.$$

Aus diesen vielen Möglichkeiten ist schon ersichtlich, dass die Deutung der beiden von Garrard gefundenen Zersetzungspunkte a priori keine so ganz einfache Sache ist. Vielmehr handelt es sich, um zu einer solchen zu gelangen, zunächst um die Frage, welches der reversible Vorgang entsprechend der Bildungsgleichung der Bleichlorids $Pb + Cl_2 = Pb\,Cl_2$ ist, weil hierüber am ehesten ein greifbares Resultat

erwartet werden darf. Die Frage, ob und wie weit es möglich ist, dies mit Hilfe thermodynamischer Rechnungen zu entscheiden, ist bereits oben (S. 258) diskutiert worden. Hierbei ergab sich, dass eine Entscheidung hiernach nicht mit Sicherheit zu treffen ist. Es bleibt also nur ein Gesichtspunkt übrig, der bereits von Garrard selbst angedeutet, aber nicht untersucht worden ist, nämlich zu entscheiden, ob der betreffende Punkt derjenige sei, bei welchem die Kette Massives Blei | geschmolzenes Bleichlorid | Chlor von 1 Atmosphäre Druck ausgebildet ist und ihre elektromotorische Kraft äussert. Um dies zu entscheiden, dürfen alle Messungen herangezogen werden, bei denen diese Kette in Frage kommt, also auch Versuche über die Polarisationen in geschmolzenem Bleichlorid, sofern nur in letzterem Falle Rücksicht darauf genommen wird, dass derartige Werte nicht etwa durch Übersättigungserscheinungen (siehe S. 259) entstellt, d. h. in diesem Falle erhöht erscheinen, oder aber durch Depolarisationen (siehe S. 45) erniedrigt sind. Hierüber liegt nun folgende Versuchsreihe vor:

R. Lorenz und V. Czepinski fanden für die Polarisation in geschmolzenem Bleichlorid bei 600° in einem einfachen V-Rohre den Wert 1,17 Volt (siehe S. 23).

R. Lorenz und A. Helfenstein fanden, dass unter den absolut gleichen Versuchsbedingungen, welche bei diesen Bestimmungen der Polarisation obwalten, infolge des Reststromes nur eine Stromausbeute von etwa 92 Prozent der vom Faradayschen Gesetze für das ausgebrachte Blei geforderten erzielt wird (siehe Teil II, S. 16). Hieraus ist zu folgern, dass der von Lorenz und Czepinski gefundene Polarisationswert wohl eher durch Depolarisation, als durch eine Übersättigungserscheinung entstellt sein dürfte. Er liegt vermutlich zu niedrig.

R. Lorenz und O. H. Weber fanden hierauf (siehe S. 48), dass in der Tat bei fortschreitender Trennung des Kathoden- und Anodenraumes die Polarisationswerte immer grösser werden, wobei gleichzeitig die Temperaturkoëffizienten der elektromotorischen Kraft der Polarisation sinken. In einem Troge, in welchem die Trennung des Kathoden- und Anodenraumes möglichst gut durchgeführt worden war, fanden dieselben die elektromotorische Kraft der Polarisationsentladung an geschmolzenem Bleichlorid bei 600° zu 1,22 Volt. Es ist nun ganz ungemein beachtenswert, dass dieses gerade mit dem zweiten Zersetzungspunkt von Garrard vollkommen in der Tatsache übereinstimmt, nur nicht in der Auffassung, da Garrard diesen Punkt für den irreversiblen ansieht. Dieser Polarisations-

wert von 1,22 Volt soll nach Garrard bei den Versuchen von Lorenz und Weber durch Übersättigungserscheinung an den Elektroden, bedingt durch die Anwendung stärkerer Ströme beim Polarisieren, zu stande gekommen sein.

Demgegenüber fanden jedoch R. Lorenz und A. Helfenstein (siehe Teil II, S. 99), dass in einer ganz analogen Versuchsanordnung, wie sie bei diesen Versuchen angewendet war, die Stromausbeute gegenüber der von dem Faradayschen Gesetze für die Ausbringung von Blei gefordert wird (bei 560°), etwas über 90 Prozent betrug. Entsprechend der schärferen Trennung des Kathoden- und Anodenraumes war also sowohl die Polarisation wie auch die Stromausbeute gestiegen. Immerhin war selbst in diesem Troge das Faradaysche Gesetz noch keineswegs ganz erfüllt. Die Polarisationsentladungen, welche R. Lorenz und O. H. Weber in diesem Troge beobachteten, waren immer nur von kurzer Dauer. Wenn der elektrolysierende Strom unterbrochen wurde und die Polarisation durch das voltmetrische Galvanometer (mit etwa 1000000 Ohm Vorschaltwiderstand) entladen wurde (S. 195), dauerte der konstante Teil des Ausschlages, während dessen das Bild des Fadenkreuzes über der Skala in vollkommener Ruhe verweilte, nur mehrere Sekunden.

Es war daher, um die Methode der Polarisationsentladung (S. 71) für diesen Fall sicherer und beweiskräftiger zu gestalten, durchaus erforderlich, die Trennung des Anoden- und Kathodenraumes noch exakter durchzuführen. Dies kann leicht unter Verwendung des „Kapselapparates“ (siehe Teil II, S. 93) geschehen. Wenn man geschmolzenes Bleichlorid in diesem Apparate polarisiert, kann man bei der Entladung im voltmetrischen Galvanometer Ausschläge erhalten, bei denen das Fadenkreuz über der Skala minutenlang konstant feststeht. Einen solchen Versuch demonstrierte R. Lorenz (siehe S. 74) auf der VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich. Der konstante Ausschlag dauerte hierbei acht Minuten. Der Absolutwert dieser elektromotorischen Kraft ist nun gegen die soeben vorher erwähnten Versuche nicht verschieden, er betrug 1,2 Volt (bei etwa 600°), nur die Zeitdauer ist von einigen Sekunden auf mehrere Minuten verlängert. Hieraus ergibt sich wohl, dass Übersättigungserscheinungen schon recht unwahrscheinlich sind, denn diese hätten wohl Zeit, sich auszugleichen. Es tritt uns hier bei 1,2 Volt ein **deutlich reversibler** Vorgang entgegen.

Das Faradaysche Gesetz ist in diesem Troge einer besonderen Prüfung unterzogen worden, es zeigt sich mit der Annäherung von 99,98 Prozent gerade erfüllt (siehe Teil II, S. 94), die Trennung

des Anoden- und Kathodenraumes ist hiernach eine genügend vollkommene.

Wie aus dieser kurzen Rekapitulation von Tatsachen, welche ausführlich an verschiedenen Stellen dieser Monographie besprochen sind, ersichtlich ist, steigt der Wert der elektromotorischen Kraft der Polarisationsentladung, wenn man dieselbe in verschiedenen Trögen mit steigender Trennung der Anoden- und Kathodenräume durchführt, zunächst an, wobei die Stromausbeute sich dem Faradayschen Gesetze nähert, und erreicht dann, wenn dieselbe bis zu einem genügenden Grade fortgeschritten ist, ein konstantes Maximum, so dass bei vollkommener Erreichung des Faradayschen Gesetzes die Polarisation nicht mehr geändert wird. Eine noch weitere Sorgfalt in der Anordnung der Versuche erhöht dann nur die Zeitdauer der Entladung. Wie man auf dem eben erwähnten Wege allmählich von Sekunden zu Minuten in dieser Hinsicht aufschreiten kann, so ist es bei weiterer Sorgfalt möglich, auf die Grössenordnung von Stunden bei der Entladung zu gelangen. Es ist hierzu nur erforderlich, den Anodenraum auch gegen den Luftraum abzuschliessen, um Diffusionen des Chlorgases in die Atmosphäre zu vermeiden. In diesen Fällen kann man bei der Polarisationsentladung in geschmolzenem Bleichlorid (bei 450°) ebenfalls den Wert von 1,2 Volt (S. 75) bis zu einer Stunde konstant erhalten. Dass in einer derartigen Versuchsanordnung auch die Stromausbeute für Chlor an der Anode dem Faradayschen Gesetz gemäss nahezu erreicht wird (mit etwa 99 Prozent), sei hervorgehoben (siehe Teil II, S. 104).

Angesichts dieser Tatsachen ist es sehr unwahrscheinlich, dass die elektromotorische Kraft der Polarisationsentladung bei geschmolzenem Bleichlorid durch Übersättigungserscheinungen getrübt sind. Es muss doch wohl eine umkehrbare elektromotorische Kraft in Erscheinung treten, welche von der Kette Blei | Bleichlorid | geschmolzenes Chlor von einer Atmosphäre Druck herrühren dürfte. Der Wert dieser Kette muss hiernach bei etwa 1,2 Volt liegen, und er entspricht dem sogen. zweiten „Zersetzungspunkte“ von Garrard.

Allerdings scheinen einer derartigen Auffassung die Versuche von Gockel über Polarisation in geschmolzenem Bleichlorid (siehe S. 33) zunächst entgegen zu stehen. Gockel mass diese Polarisation mit dem Stimmgabelunterbrecher und bestimmte sie in ihrer Abhängigkeit von der Stromstärke. Er fand (für 420° bis 463°) für Stromstärken von 0,5 bis 250 Milliampère Werte von 0,6 bis 0,7, bezw. 0,8 Volt. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Polarisation ganz bedeutend von der Stromstärke abhängig ist, indem sie (wie

gewöhnlich) mit sinkender Stromstärke abnimmt. Da nun überdies die von Gockel erhaltenen Werte recht gut mit dem Werte des ersten Zersetzungspunktes von Garrard übereinstimmt, so könnte dieser hiernach doch als der reversible Punkt der Bildungsgleichung des Bleichlorids aus Blei und Chlor erscheinen. Allein es muss bemerkt werden, dass Gockel bei diesen Versuchen die Depolarisationserscheinungen, welche durch die Diffusion des Bleinebels von der Anode zur Kathode entstehen, nicht entgangen sind, er erwähnt ausdrücklich, dass Blei an der Kathode kaum ausgeschieden wurde, das meiste Metall wanderte in Gestalt von Nebeln in die Schmelze und löste sich darin teilweise auf (siehe Teil II, S. 32). Diese Erscheinung bei Anwendung niedriger Stromdichten lässt sich nun ebenfalls noch vom Standpunkte des Faradayschen Gesetzes aus verfolgen (siehe die Versuche von R. Lorenz und A. Appelberg, Teil II, S. 128). Die Stromausbeute lässt sich sogar als eine Funktion der Stromstärke berechnen. Beispielsweise ergab sich bei einer Stromstärke von 0,05 Amp. eine Stromausbeute von 53 Prozent, wobei gleichzeitig an den Klemmen des Troges eine Spannung von 0,57 Volt herrschte. Gockel erhielt bei seinen Versuchen mit einer Stromstärke von 0,035 Ampère eine Polarisation von 0,58 Volt. Wie ersichtlich, stehen diese Beobachtungen in beachtenswerter Übereinstimmung. Es zeigt sich also hiernach, dass mit sinkender Stromdichte zwar die Polarisation herabgeht, aber gleichzeitig auch die Stromausbeute.

Demgegenüber erscheint eine Ansicht von Garrard über die Bedeutung des Reststromes bei der Zersetzungsspannung von geschmolzenen Salzen als nicht ausreichend begründet: „Bei der Elektrolyse vertritt der Reststrom denjenigen Teil des gesamten Stromes, welcher ohne elektrolytische Zersetzung hervorzubringen, den Trog durchfliesst. Der Reststrom in diesem Sinne tritt auf bei Spannungen unterhalb und oberhalb der Zersetzungsspannung, und der Grösse nach hängt er von der Konzentration des abgeschiedenen Stoffes an den Elektroden ab. Unterhalb des Zersetzungspunktes ist diese Konzentration äusserst klein, infolgedessen auch der Reststrom. Operiert man mit grosser Stromdichte und grosser Spannung, so bekommt man grössere Konzentrationsunterschiede, der Reststrom wird grösser und die Stromausbeute weicht von dem Faradayschen Gesetz ab.“ Diese Ansicht kann man an den Versuchen von Lorenz und Appelberg bis zu einem gewissen Grade prüfen und in der Tat erweist sie sich als richtig, wenn man die Zahlenwerte der durch den Reststrom entstehenden absoluten Verluste zu Grunde legt. So wurde z. B.

bei den letzterwähnten Versuchen gefunden, dass während einer Dauer der Elektrolyse von 160 Minuten ein Verlust an Blei bei 0,5 Ampère von 0,56 g entstanden war, hingegen betrug der Verlust in derselben Zeitdauer bei 0,05 Ampère noch 0,25 g (siehe Teil II, S. 133). Es ist hieraus ersichtlich, dass der absolute Verlust in Grammen tatsächlich bei den niederen Stromdichten kleiner ist als bei den höheren, aber während die Stromdichte (wie diese Zahlen zeigen) um den zehnten Teil kleiner geworden ist, verminderte sich der absolute Verlust bloss um die Hälfte. Mithin ist also der Reststrom, nämlich „derjenige Anteil des Stromes, welcher durch den Elektrolyten hindurchgeht, ohne eine (bleibende) Zersetzung hervorzurufen", bei den kleinen Stromdichten grösser geworden als bei den grösseren. Dass in dem Grenzfalle Null, d. h. wenn kein Strom durch den Elektrolyten hindurchgeht und also an den Elektroden nichts vorhanden ist, nicht diffundieren kann, ist wohl ganz natürlich, doch kann daraus für die Verhältnisse in der Endlichkeit nichts Sicheres geschlossen werden. Allenfalls liesse sich die hypothetische Annahme machen, dass in einem Gebiet von Stromdichten ganz exorbitanter Kleinheit der Reststrom relativ ebenfalls sehr klein würde, aber um solche Ströme handelt es sich bei den vorliegenden Bestimmungen nicht, solche gelangten auch bei der von Garrard befolgten Beobachtungsmethode nicht zur Beobachtung. Die hier gemessenen Stromintensitäten sind vielmehr von der gleichen Grössenordnung wie die bei den erwähnten Untersuchungen von Gockel und von R. Lorenz und Appelberg angewendeten. Die Empfindlichkeit des Strommessers, mit welchem Garrard die Restströme beobachtete, betrug nach dessen Angabe (l. c., S. 280) für einen Teilstrich = 0,001802 Amp., und der Ausschlag betrug beim „ersten Zersetzungspunkt" des Bleijodids 18 bis 19 Teilstriche. Das entspricht einer Stromstärke von etwa 0,03 Amp. Beim Bleichlorid betrug der Ausschlag 31 Teilstriche beim „ersten Zersetzungspunkt", was 0,05 Amp. entspricht. Die Untersuchungen von Gockel, sowie diejenigen von Lorenz und Appelberg bewegen sich bezüglich der Grössenordnung der Stromstärken ebensoweit herab, und es wurde von letzteren Autoren die Stromausbeute bis zu 0,01 Amp. herab bestimmt. Dieselbe ergab sich bei dieser Stromstärke im Mittel zu etwa 1 Prozent. Hierdurch ist erwiesen, dass also auch bei den Versuchen von Garrard bereits „mit so grossen Stromdichten operiert wurde, dass eine Abweichung vom Faradayschen Gesetz oberhalb und unterhalb des Zersetzungspunktes stattfinden musste" (siehe S. 264), und die Meinung, „dass bei genauerer

Überlegung die Ansicht von R. Lorenz dahinfällt", dürfte somit im Bereiche der bisher vorliegenden Versuche über die Zersetzungsspannung des Bleichlorids noch nicht zu recht bestehen.

Nach der vorstehenden Betrachtung des gesamten Materials, das über die Polarisation im geschmolzenen Bleichlorid vorhanden ist, ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, dass von den beiden Zersetzungspunkten, welche Garrard an geschmolzenem Bleichlorid beobachtete, der untere in der Lage von etwa 0,8 Volt durch Depolarisationserscheinungen zu stande kommt, während der obere Punkt in der Lage von 1,2 Volt einem reversiblen Vorgange entspricht. Es ist naheliegend, anzunehmen, dass bei diesem Punkte die elektromotorische Kraft der Kette massives Blei | geschmolzenes Bleichorid | Chlor von 1 Atmosphäre Druck sich betätigt.

Weitere Bestätigung dieser Ansicht, bezw. Entscheidung dieser Frage könnte gewonnen werden, wenn man die elektromotorische Kraft der hier in Frage kommenden Kette direkt bestimmen würde.

Solche Messungen lagen nun zur Zeit, als die Arbeit von Garrard erschien, bereits vor. Da jedoch in dieser Arbeit dieselben nicht zur Diskussion gezogen werden, so ist es erforderlich, dies nachzuholen. F. Braun bestimmte beispielsweise (S. 96) die elektromotorische Kraft der Kette Blei | Bleibromid | Brom. Er setzte dieselbe zunächst im Anschlusse an Versuche von Exner (S. 96) nach dem Schema zusammen: *Pb* | *Br* | *Pt*. Die elektromotorische Kraft dieser „Kette" betrug anfänglich 0,87 Daniell, sie stieg im Laufe von etwa zwei Tagen auf 1,2 Daniell und wurde mit dieser elektromotorischen Kraft 70 Tage lang beobachtet. Es hatte sich der zur Kette zugehörige Elektrolyt (Bleibromid) in der Entwickelungszeit derselben von selbst gebildet. Braun bestätigte dies durch direkte Messung der Kette Blei | Bleibromid | Brom, welche sofort mit dem Werte von 1,16 Daniell einsetzte und hierbei verblieb. Die Kette Blei | geschmolzenes Bleibromid | Brom ergab den Wert von etwa 1,17 Daniell, der aber nicht ganz konstant war. Garrard hingegen fand für dieses Salz, analog wie bei dem Bleichlorid, zwei Zersetzungspunkte, nämlich einen unteren bei etwa 0,3 Volt, welcher der reversiblen Reaktion der Bildung von Bleibromid aus Blei und Brom entsprechen und einen höheren von 1,1 Volt, welcher der irreversiblen zweiten Dissociationsgleichung dieser Substanz entsprechen soll. Der letztere stimmt aber überein mit der von Braun gemessenen Kette.

R. Lorenz und V. Czepinski bestimmten (S. 23 u. 106), um die von ihnen gemessenen Polarisationen sicherzustellen, die Kette

Blei | geschmolzenes Bleichlorid | Chlor von 1 Atmosphäre Druck, und sie fanden für dieselbe den Wert von 1,195 Volt bei 559°, 1,208 Volt bei 560°, 1,151 Volt bei 649° und 1,139 Volt bei 650°. Die elektromotorische Kraft dieser Kette entspricht völlig dem **zweiten** Zersetzungspunkte des Bleichlorids nach Garrard (1,321 Volt bei 566°), welcher der irreversiblen Dissociationsgleichung dieses Salzes entsprechen soll.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette wurde ferner von R. Lorenz auf der VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft gezeigt („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 7, S. 272 [1900]; siehe hierselbst S. 284). Dieselbe ergab sich zu 1,2 Volt, gemessen an dem weithin sichtbaren Lichtbild des projizierenden Galvanometers.

Nach diesen Tatsachen kann es wohl kaum zweifelhaft sein, dass die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Bleichlorids bei etwa 600° bei etwa 1,2 Volt liegen muss, und dass also die Deutung, welche Garrard den von ihm gefundenen zwei Zersetzungspunkten dieses Salzes gibt, zweifelhaft ist. Immerhin kann betont werden, dass unsere Kenntnisse der Bleichloridkette noch nicht so weit sind, als dies z. B. bei der Silberchloridkette (S. 208) der Fall ist, deren Bestimmungen so exakt sind, dass deren Verwendung zu einer thermodynamischen Berechnung nach der Formel von Gibbs-Helmholtz gerechtfertigt erscheint und durchgeführt werden konnte.

Wenn nun der zweite (höhere) Zersetzungspunkt des Bleichlorids als der reversible angenommen werden muss, so erhebt sich die Frage, wie es möglich war, dass sich bei den Versuchen von Garrard ein erster (niedrigerer) Zersetzungspunkt ergeben konnte, bezw. welche Interpretation man demselben zuerteilen soll.

Diese Frage legte sich R. Lorenz in Gemeinschaft mit J. Sacher vor (J. Sacher, „Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 28, S. 385 [1901]). Wie oben (S. 266) dargelegt wurde, erscheint es nicht ausgeschlossen, dass der erste Zersetzungspunkt durch eine Depolarisationserscheinung beeinflusst sein könnte oder mit einer solchen in Zusammenhang steht. Ehe man daher an einen Interpretationsversuch herangeht, sollte immerhin diese Frage näher untersucht werden. Wenn es sich um Depolarisationserscheinungen handelt, so müssen diese von der Art sein, wie sie auch sonst bei der Elektrolyse geschmolzener Salze gefunden werden. Es handelt sich um den Reststrom, welcher hervorgerufen wird durch die Bildung und Verteilung von Metallnebeln in der Schmelze und deren Wiedervereinigung mit dem entbundenen Halogen. Es ist dies derselbe

Reststrom, welcher die Ursache der Stromverluste, d. h. der Nichterfüllung des Faradayschen Gesetzes ist (siehe Teil II, S. 32). Derselbe, welcher die Ursache des konvektiven, scheinbar metallischen Leitvermögens mancher Leiter zweiter Klasse ist (siehe Teil II, S. 166), derselbe, welcher die Polarisationen stört (S. 45) und derselbe, vor welchem schon Faraday als Störer bei der Ermittelung der Zersetzungsspannung gewarnt hat (S. 242).

Lorenz und Sacher versuchten, ob der Einfluss dieser Störung wie beim Faradayschen Gesetze und den Polarisationen durch „Einkapselung" der Elektroden beseitigt werden kann (siehe Teil II, S. 93, und Teil III, S. 45). Entsprechend diesem Prinzipe wurden Versuche über die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Bleichlorids ausgeführt: a) im Zylinderrohre ohne Trennung der Anode von der Kathode (Versuchsanordnung nach Garrard, siehe Teil II, S. 12); b) im V-Rohre ohne Trennung der Anode von der Kathode (siehe Teil II, S. 12); c) im V-Rohre mit Einkapselung der Elektroden (siehe Teil II, S. 45). Jede folgende dieser Versuchsanordnungen stellt einen höheren Grad der Trennung der Elektrodenräume gegenüber der vorhergehenden dar. Als Elektroden dienten runde Kohlenstäbe von 1,5, 2 und 3 mm Durchmesser für die Untersuchungen im Zylinderrohre, von 3, 4 und 6 mm Durchmesser im Winkelrohre. Die Elektroden wurden nach jedem Versuche erneuert. Es zeigt sich nämlich, dass bereits einmal gebrauchte Elektroden beim Eintauchen in den Elektrolyten das Auftreten von elektromotorischen Kräften verursachen, welche mitunter mehrere Zehntel Volt betragen können. Dies erklärt sich dadurch, dass die einmal polarisierten Kohlenstäbe sich äusserst langsam vollständig depolarisieren (siehe Teil II, S. 89, und Teil III, S. 65). Man kann sich hiervon leicht überzeugen. Kleine, nach Millivolt zählende Spannungen sind zwischen zwei in die Chlorbleischmelze tauchenden Kohlen meist vorhanden; sie sind thermotropischer Natur. Wendet man aber Elektroden an, von denen die eine als Kathode, die andere als Anode diente, oder eine gebrauchte und eine neue Elektrode, so wird man in der Regel beträchtliche Spannungen wahrnehmen können. Die Kohlenstäbe wurden vor jedem Versuche gut ausgeglüht.

Um das Verhalten des geschmolzenen Bleichlorids in den verschiedenen Trögen während der Elektrolyse von Auge beobachten zu können, wurde von einem Metallbade abgesehen und die Schmelzrohre sämtlich über freier Flamme erwärmt, wobei zwecks besseren Konstanthaltens der Temperatur dieselben mit einem passend geformten, innen mit Asbest gefütterten Eisenmantel umgeben wurden,

der auf Füssen ruhte und dergestalt eine Art Ofen bildete. Mit Hilfe dieser Anordnungen konnte die Temperatur im Zylindertroge innerhalb 8°, im Winkelrohre bis auf 5° konstant gehalten werden. Die Temperaturmessung besorgte ein Thermoelement, dessen elektromotorische Kraft mit dem dazu gehörigen Thermoskop gemessen wurde. Die Lötstelle des Thermoelementes tauchte, mit gläsernem Schutzrohre versehen, bei den Versuchen im Winkelrohre während der ganzen Versuchsdauer in die Schmelze ein, bei denjenigen im Garrard-Rohre wurde die Temperatur vor und nach dem Versuche gemessen und dann das Mittel in Betracht gezogen. Die Widerstandsmessung erfolgte nach der Kohlrauschschen Wechselstrommethode. Bemerkt sei, dass die Tonminima meist ziemlich flach waren, und dürften die Bestimmungen des Widerstandes mit einem Fehler bis zu + 0,2 Ohm behaftet sein.

Zersetzungsspannung im Cylinderrohre. Es ergeben sich Kurven, welche in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Garrards zwei Knickpunkte erkennen lassen. In drei Beobachtungsreihen wurde gefunden:

1. Temperatur 681°, Widerstand der Zelle 1,8 Ohm, Kohlenelektroden von etwa 2 mm Dicke, Höhe der Schmelze im Rohre etwa 2,5 cm.

Erster Knickpunkt undeutlich bei etwa 0,5, zweiter Knickpunkt (korrigiert) bei 1,19 Volt.

2. Temperatur 635°, Widerstand der Zelle 2,5 Ohm, Kohlenelektroden 1,5 mm stark, Höhe der Schmelze etwa 1,5 cm.

Erster Knickpunkt 0,543 Volt. Zweiter Knickpunkt (korrigiert) 1,162 Volt.

3. Temperatur 575°, Zellenwiderstand 1,1 Ohm, Kohlenelektroden 3 mm stark, Höhe der Schmelze etwa 2,5 cm.

Erster Knickpunkt 0,525 Volt. Zweiter Knickpunkt (korrigiert) 1,256 Volt.

Eine derartige Beobachtungsreihe (2) sei hier wiedergegeben:

Elektromotorische Kraft Volt	J Milliampère	Elektromotorische Kraft Volt	J Milliampère
0,072	0,3	0,820	34
0,152	1	0,919	43
0,247	2	1,025	49
0,333	4	1,130	51
0,481	6	1,246	54
0,520	9	1,321	58
0,610	15	1,404	76
0,709	24	1,543	99

Erster Knickpunkt 0,543 Volt. Zweiter Knickpunkt (korrigiert) 1,162 Volt. Temperatur 535°, Widerstand der Zelle 2,5 Ohm, Dicke der Kohlenelektrode 1,5 mm, Höhe der Schmelze 1,5 cm.

Und zum Vergleich sei die Beobachtungsreihe von Garrard hierher gesetzt.

Erster Punkt		Zweiter Punkt	
Temperatur 669° C.		Temperatur 566° C.	
Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0,228	18	0,301	1,5
0,418	26	0,528	2,8
0,544	27,5	0,706	3,9
0,629	30,5	0,998	5
0,708	[33,2]	1,169	6
0,801	31,5	1,277	6,2
0,836	32	1,355	14,9
0,898	34,5	1,379	20,8
0,955	36,5	1,419	30,4
1,025	40	1,467	42,1
		1,532	58,9
		1,591	74,2
Widerstand: 1,34 Ohm. Korrigierte Zersetzungsspannung: 0,80.		Widerstand: 1,05 Ohm. Korrigierte Zersetzungsspannung: 1,321.	

Dicke der Kohlenelektrode etwa 3 mm, Höhe der Schmelze 1 bis 2 cm. 1 Teilstrich (Ausschlag) = 1,802 Milliampère.

An dieser Stelle sei nochmals (siehe S. 265) darauf hingewiesen, dass die Restströme in beiden Fällen von der gleichen Grössenordnung waren.

In der Kurventafel auf S. 271 (Fig. 65) sind diese Beobachtungen I, II und III) graphisch eingezeichnet. Die Kurven IV und V bedeuten die Beobachtungen von Garrard.

Wie ersichtlich, werden zwei Knickpunkte erhalten. Die Lage des zweiten stimmt bei allen vier Kurven überein, die Lage des ersten befindet sich bei den drei ersten Kurven bei etwa 0,5 Volt, nach Garrard bei etwa 0,8 Volt. Dies lehrt auch folgende Übereinanderstellung:

Lorenz und Sacher:			Garrard:		
	Erster Punkt	Zweiter Punkt		Erster Punkt	Zweiter Punkt
Grad	Volt	Volt	Grad	Volt	Volt
681	0,5	1,190	608	0,85	—
635	0,543	1,162	634	—	1,254
575	0,525	1,256	669	0,80	—
			566	—	1,321

Dennoch muss aus der Ähnlichkeit der Kurvenform geschlossen werden, dass es sich um dieselben beiden Punkte handelt. Die Abweichungen der Beobachtungen können durch ganz geringe Unterschiede in der Dimensionierung der Versuche (Elektrodenabstand, Höhe der Schmelze, Trogweite), welche von ausserordentlichem Einflusse ist (wie sich aus den folgenden Versuchen ersehen lässt), bedingt sein.

Zersetzungsspannung im V-Rohre, ohne Einkapselung der Elektroden. Bei den hier erhaltenen Kurven zeigte sich die

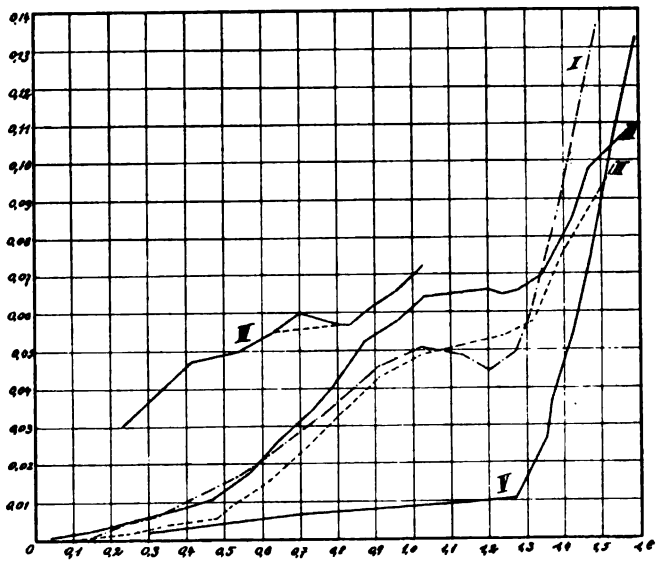


Fig. 65.

Eigentümlichkeit, dass der erste Zersetzungspunkt viel schwächer sich ausprägt als bei der vorhergehenden Versuchsanordnung; er ist an den Kurven kaum noch zu erkennen. Es wurde erhalten:

1. Temperatur 615° (Temperaturschwankung während des Versuches 611° bis 615°), Widerstand des Troges 5,3 Ohm, Elektroden 5 mm stark.

Erster Knickpunkt undeutlich bei etwa 0,4 Volt; zweiter Knickpunkt bei 1,235 Volt bei 615° (korrigierte Spannung).

2. Temperatur 576° (dieselbe schwankte zwischen 574° und 578°), Widerstand des Troges 6,7 Ohm, Elektroden 4 mm stark.

Der erste Knickpunkt ergibt sich bei diesem Versuche ebenfalls undeutlich bei etwa 0,38 Volt, der zweite zu 1,281 Volt bei 576°.

Eine Serie (2) sei wiederum angeführt:

Elektromotorische Kraft Volt	J Milliampère	Elektromotorische Kraft Volt	J Milliampère
0,054	0,4	1,015	34
0,131	2	1,099	39
0,208	3	1,183	45
0,285	4	1,255	50
0,370	5	1,362	51
0,453	7	1,431	52
0,523	9	1,507	53
0,601	13	1,604	55
0,678	16	1,682	58
0,754	21	1,745	64
0,840	24	1,816	71
0,927	29	1,904	77

Den Verlauf der Zersetzungskurven zeigt Fig. 66.

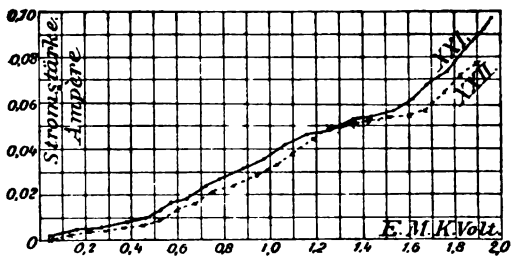


Fig. 66.

Aus Tabelle und Kurventafel ist ersichtlich, dass, ohne dass eine Erhöhung der Stärke des Reststroms eingetreten wäre, lediglich durch die Versuchsanordnung eine beträchtliche Verflachung in der Gegend der charakteristischen Punkte aufgetreten ist.

Zersetzungsspannung im **V**-Rohre, mit Einkapselung der Elektroden. Bei diesen Versuchen gelangten verschiedene Grade der Einkapselung der Elektroden zur Verwendung, und treten bei diesen Versuchen die Zersetzungspunkte noch undeutlicher in Erscheinung als bei den vorigen, trotzdem die Restströme keine Verstärkung erfahren hatten. Es wurde zunächst nur eine Elektrode eingekapselt:

1. Kathode in Kapsel (ohne Innenrohr), Widerstand des Troges 7,8 Ohm, Dicke der Elektroden 4 mm, Temperatur 610° (Temperatur-Schwankung 609 bis 615°).

Erster Punkt: 0,54 Volt, zweiter Punkt: 1,195 Volt (korrigiert).

2. Anode in Kapsel (ohne Innenrohr), Widerstand des Troges 9,5 Ohm, Elektroden 4 mm stark, Temperatur 638° (Schwankung 635° bis 639°).

Erster Knickpunkt undeutlich etwa 0,42 Volt. Zweiter Knickpunkt undeutlich 1,23 Volt bei 638°.

Die beiden Beobachtungen veranschaulicht Kurventafel Fig. 67. Während die Kurve XXIII (Beobachtung 1) den ersten niederen Punkt bei 0,52 Volt ($E = 0{,}630$ Volt) verhältnismässig noch deutlich ergibt, ist ein solcher aus Kurve XXIV (Beobachtung 2) kaum mehr zu erkennen.

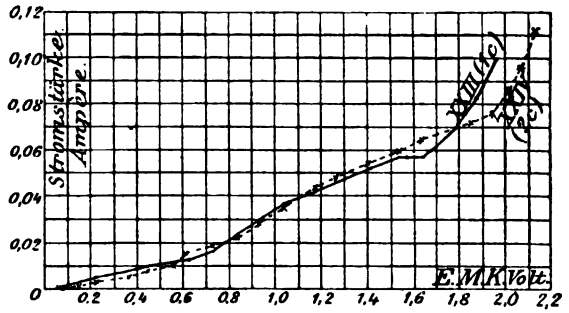


Fig. 67.

Wenn beide Elektroden eingekapselt wurden, wird der untere Zersetzungspunkt so undeutlich, dass er als verschwunden betrachtet werden kann, der Reststrom schwillt fast gleichmässig bis zum oberen Zersetzungspunkt an. Es wurden folgende Resultate erhalten:

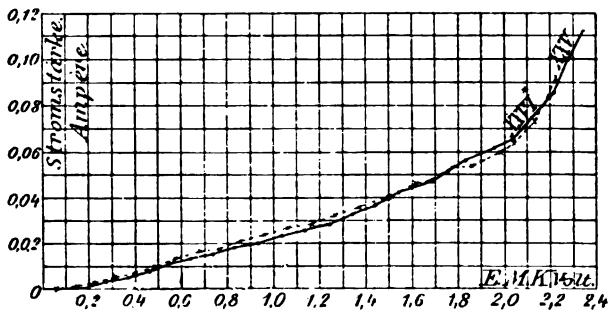


Fig. 68.

3. Beide Elektroden in einfacher Kapsel; Widerstand des Troges 13,6 Ohm, Elektroden 6 mm stark, Temperatur 694° (Schwankung 689° bis 696°).

Zersetzungsspannung 1,15 Volt ($E = 2{,}08$ Volt).

4. Beide Elektroden in einfacher Kapsel; Widerstand des Troges 13,3 Ohm, Elektroden 6 mm stark, Temperatur 688° (schwankte zwischen 685° und 690°).

Zersetzungsspannung 1,172 Volt ($E = 2{,}050$ Volt).

Diese Beobachtungen sind in der Kurventafel (siehe Fig. 68) wiedergegeben.

5. Beide Elektroden (Kathode 6 mm, Anode 3 mm stark) vollständig eingekapselt, Temperatur 616°.

Zersetzungsspannung 1,222 Volt ($E = 1{,}864$ Volt).

6. Ebenso. Temperatur 603°, Zersetzungsspannung 1,232 Volt ($E = 2{,}103$).

Eine dieser beiden letzteren Beobachtungen (5) sei wiedergegeben. Es ist hier für jede Beobachtung die elektromotorische Gegenkraft berechnet worden.

In den folgenden Tabellen bedeutet: E Spannung, J Stromstärke, ε elektromotorische Gegenkraft, W Widerstand der Zelle, T Temperatur.

E Volt	J M-A.	JW	ε Volt	$W\Omega$	$T°$ C.
0,056	1	0,025	0,031		
0,132	2	0,050	0,082		
0,214	2	0,050	0,164	24,8	615
0,288	2	0,050	0,238		
0,371	3	0,074	0,297		
0,444	4	0,100	0,344		
0,569	6	0,150	0,419		
0,653	7	0,175	0,478	25,0	612
0,762	9	0,225	0,537		
0,851	10	0,250	0,601		
0,927	12	0 301	0,626		
1,054	13	0,326	0,728		
1,178	14	0,351	0,827	25,1	613
1,281	15	0,377	0,904		
1,375	17	0,427	0,948		
1,480	20	0,494	0,986		
1,603	22	0,543	1,060		
1,685	24	0,593	1,092	24,7	616
1,776	25	0,618	1,158		
1,864	26	0,642	1,222		
1,922	29	0,690	1,232		
1,963	31	0,738	1,225		
2,048	36	0,857	1,191	23,8	618
2,174	40	0,952	1,222		
2,302	46	1,095	1,207		
2,351	47	1,128	1,223	24,0	618
2,436	50	1,200	1,236		
2,543	55	1,309	1,234	23,8	616
2,630	57	1,379	1,251	24,2	616
2,728	61	1,470	1,258	24,1	610
2,811	64	1,542	1,269		
2,884	67	1,628	1,256		
2,985	72	1,750	1,235	24,3	616

Da die Zersetzungsspannung aus der Stromdurchgangskurve bei diesen Versuchen kaum zu entnehmen ist, sind in der folgenden Kurventafel (siehe Fig. 69) neben dieser die elektromotorischen Gegen-

kräfte eingezeichnet. Wie ersichtlich, wachsen diese ganz regelmässig bis zu einem Maximum an, bei welchem sie fast konstant werden (Polarisationsmaximum).

Die vorstehenden Versuche über die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Bleichlorid lassen wohl erkennen, dass der erste Zersetzungspunkt mit steigender Trennung des Anoden- vom Kathodenraume mehr und mehr zurücktritt, allein sie geben keine sichere Antwort auf die oben aufgeworfene Frage nach der Natur, bezw. Ursache desselben, weil die Kurvenbilder bei diesen Versuchen nicht scharf genug sind, um sichere Schlüsse darauf basieren zu können. Entsprechend der oben (S. 266) erwähnten Anschauung sollte mit dem Verschwinden des ersten Punktes auch eine starke Verminderung

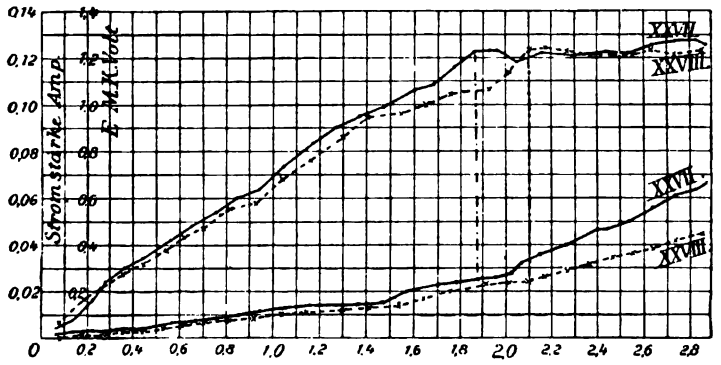


Fig. 69.

des Reststromes einhergehen, was bei diesen Versuchen (wie ersichtlich) nicht der Fall ist. Immerhin muss man bedenken, dass ein zweiter oben (S. 265) noch nicht erwähnter Vorgang eine weitere Störung der Bestimmung der Zersetzungsspannung hervorbringt, der durch die Einkapselungen nicht vermieden werden kann. Es ist dies die Absorption des abgeschiedenen Halogens durch die Anodenkohle, wobei sich diese mit dem Halogen allmählich sättigt. Dieselbe muss ebenfalls eine reststrombildende Rolle spielen. Dies ergibt sich unzweifelhaft aus den Versuchen über die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes an der Anode (siehe Teil II, S. 89) und über die Ausbildung der Polarisation an derselben. Es möge an dieser Stelle ganz besonders auf den Zusammenhang der Polarisationsentladung mit dieser Absorptionserscheinung hingewiesen werden (siehe diesen Teil, S. 45).

Was schliesslich noch die Erklärung des Zustandekommens des ersten Zersetzungspunktes von geschmolzenem Bleichlorid durch eine

Depolarisationserscheinung anbelangt (siehe S. 266), so sei hier ein bereits in dem Kapitel „Über die normale Form der Polarisationsentladung“ (S. 71) erwähnter Versuch in Erinnerung gebracht, bei welchem die normale Form der Polarisationsentladungskurve durch das Eindringen einer Metallnebelschliere in charakteristischer Weise gestört wurde, so dass eine Depolarisation eintrat. Der Wert der hierbei vorhandenen elektromotorischen Kraft betrug, wie dort erwähnt, 0,6 bis 0,8 Volt, und dies würde gerade mit dem ersten Zersetzungspunkt des Bleichlorids übereinstimmen. Hiernach würde es dann auch erklärlich sein, dass dieser Punkt bei steigender Trennung des Anoden- und Kathodenraumes bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung allmählich verschwindet. Unter diesem Gesichtspunkte hat R. Lorenz in einer längeren Arbeit: „Studien zur Theorie der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze“ („Zeitschr. f. anorgan. Chemie“, Bd. 25, S. 4, 36 [1900]) versucht, die Stromdurchgangskurve bei derartigen Versuchen wenigstens qualitativ theoretisch zu entwickeln.

Man könnte nun gegen die ganze hier vorgetragene Auffassung über die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Bleichlorids, die ja, was den zweiten (höheren Zersetzungspunkt bei 1,2 Volt) anlangt, insbesondere durch die elektromotorische Kraft der Bleichloridkette gestützt wird und was den ersteren (niederen Punkt bei 0,8 Volt) anbelangt, durch die Depolarisationserscheinungen, insbesondere die letzterwähnten, sehr wahrscheinlich wird, doch immer noch einen letzten Einwand erheben, der sich daraus ergibt, dass tatsächlich unterhalb des oberen Zersetzungspunktes des Bleichlorids (1,2 Volt) Blei ausgeschieden werden kann! Dies beweisen einerseits die zahlreichen Polarisationsversuche, bei denen die elektromotorische Kraft der Polarisation durch Depolarisation herabgedrückt ist (siehe S. 45), ferner Versuche, welche Garrard eigens zu diesem Zwecke angestellt hat. Um festzustellen, dass wirklich bei dem ersten (niedrigen) Zersetzungspunkt von etwa 0,8 Volt die Zersetzungsspannung schon stattfindet, wurden zwei Mengen des Salzes unter denselben Bedingungen elektrolysiert während eines Zeitraumes von zwei Stunden, mit dem Unterschiede, dass für die eine Menge eine Spannung angewendet wurde zwischen dem ersten und zweiten Zersetzungspunkte, und für die andere eine solche unterhalb des niedrigeren Zersetzungspunktes. Es wurde gefunden, dass im ersten Falle sechsmal soviel Blei ausgeschieden wurde, als im zweiten. Die geringfügige Menge im zweiten Falle rührt nach Garrard zweifellos von einem geringen Reduktionseffekt der Kohlenelektroden her.

In noch höherem Masse ist diese Tatsache durch die oben (S. 264) erwähnten Versuche von R. Lorenz und A. Appelberg (siehe dieselben in Teil II, S. 128) quantitativ und exakt festgestellt. Wenn auch die Stromausbeute bei den niederen Stromdichten und Klemmenspannungen weit unter der vom Faradayschen Gesetze geforderten zurückbleibt, so lehren diese Versuche doch klar und deutlich, dass wirklich eine Abscheidung von Blei schon selbst bei etwa 0,4 Volt zu stande kommt, deren Grösse von diesen Autoren sogar in eine mit den Erfahrungen recht gut stimmende Formel gebracht werden konnte.

Aber gerade diese Tatsache ist ganz unschwer durch die eben erwähnten Gesichtspunkte von dem Einfluss der Absorption des Halogens durch die Anodenkohle leicht verständlich. Es ist früher gezeigt worden, dass die Ausbeute an der Anode infolge dieser Erscheinung, selbst bei Anwendung sehr starker Ströme, weit hinter derjenigen an der Kathode zurückbleibt (siehe Teil II, S. 81). Infolge der grossen Kapazitäten der Kohle für das Halogen muss diese Erscheinung bei kleinen Strömen (die so wie so wenig Substanz liefern) sehr stark in den Vordergrund treten. Es wird unter diesen Umständen eine ziemlich lange Zeit erforderlich sein, bis die Kohle zu den betreffenden Spannungen mit Chlor aufgeladen ist. Da nun anderseits nachgewiesen ist, dass der Sättigungsgrad der Kohle bei der Ausbildung der elektromotorischen Kraft an der Anode wesentlich ist (siehe S. 65), so wirkt also dieser Vorgang depolarisierend. Indem wir ein Absorptionsmittel für Chlor in den Elektrolyten an die Anode bringen, ist es, als ob wir dort ein Vakuum anlegen würden. Das Halogen wird dann nicht unter einem Drucke von einer Atmosphäre ausgeschieden, sondern unter einem Minderdrucke. Der wahre Zersetzungspunkt ist definiert (S. 259) durch die Ausbildung der Kette: massives Blei | geschmolzenes Bleichlorid | Chlor von einer Atmosphäre Druck, und gleichzeitig ist dieser Punkt derjenige, bei welchem eine **dauernde** Zersetzung des Elektrolyten erfolgt. Bei schwachen Strömen kann nun durch die Superposition der beiden reststrombildenden Elemente (Metallnebel und Absorption) der Fall eintreten, dass tatsächlich Blei an der Kathode während einer längeren Zeit ausgeschieden werden kann, aber es muss angenommen werden, dass diese Abscheidung **keine dauernde** sein kann. Vielmehr muss die elektromotorische Kraft bei einer kleinen Stromstärke, wenn dieselbe konstant erhalten würde, fortwährend, wenn auch sehr langsam, zunehmen, oder wenn sie nicht konstant erhalten wird, muss der Strom aufhören. Dieser Vorgang

der Abscheidung unterhalb des (**normalen!!**) Zersetzungspunktes widerspricht nicht der Thermodynamik, er vollzieht nur zeitweise, solange als gerade die Kette: massives Blei | geschmolzenes Bleichlorid | **Chlor unter Minderdruck** existenzfähig ist. Er repräsentiert uns den Stromstoss, den man bei jeder Bestimmung der Zersetzungsspannung unterhalb der Zersetzungspunkte beobachtet, nur in ungemein verlängerter Ausdehnung, diesen hier herrschenden ganz eigentümlichen Verhältnissen entsprechend. Tatsächlich lassen viele mit stärkeren Strömen ausgeführte Versuche erkennen, wie die elektromotorische Kraft der Polarisation bei konstanter Stromstärke, infolge der allmählichen Sättigung der Anode mit Chlor, in zeitlichem Verlaufe allmählich ansteigt (siehe S. 67). Eine allerdings wegen Mangels an Daten wenig zuverlässige Überschlagsrechnung ergibt, bei Annahme eines in den Elektrolyten eintauchenden Kohlenstabvolumens von 500 ccm und einem Absorptionskoëffizienten für Chlor bei etwa 600° von 10, unter Berücksichtigung, dass die Stromausbeute infolge des einen Teiles der reststrombildenden Elemente (Metallnebel) auf ein Prozent gesunken sei, bei einer elektrolysierenden Stromstärke von 0,03 Amp. eine Dauer von 100 Stunden für diese Sättigung. Allein diese ist viel zu niedrig bemessen, weil der allergrösste Teil des in der Kohle gelösten Chlors infolge der bei diesen Temperaturen ungemein gesteigerten Gasdiffusionsfähigkeit durch Diffusion an die Atmosphäre wieder hinausgeht. Dies zeigen recht deutlich die Unterschiede in den Zeiten der Polarisationsentladungen, die man erhält, wenn man die Anode in Berührung mit der Atmosphäre polarisiert oder wenn man oben verschliesst und so diese Zerstreuung verhindert (siehe S. 48, 49, 65, 69, 70 und 263).

6. Das Natriumhydroxyd.

Die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Ätznatrons wurde von R. Lorenz und J. Sacher (J. Sacher, „Zeitschr. f. anorgan. Chemie“, Bd. 28, S. 385 [1901]) im Anschluss an deren Versuche über die Polarisationsentladung bei der Elektrolyse dieser Substanz (siehe S. 77) bestimmt. Die Untersuchungen wurden sowohl an zwei kleinen Spitzen durchgeführt, wie auch an einer Spitze gegenüber einer grossen Elektrode, wobei diese einmal als Anode, das andere Mal als Kathode diente. Als Elektrodenmaterial diente Eisen (Stahlspitzen und Eisentiegel). Um die erhaltenen Resultate auch an anderem Elektrodenmaterial zu kontrollieren und sicher zu stellen, wurden auch viele Versuche mit Platin als Elektrodenmaterial durchgeführt.

Bestimmungen der Zersetzungsspannung an zwei kleinen Spitzen. Das Ätznatron wurde in einer Platinschale eingeschmolzen, als Spitzen dienten einerseits Stahlnadeln, anderseits dünne Platindrähte. Die Resultate zweier Versuchsreihen sind in der Kurventafel (Fig. 70) wiedergegeben.

Die in der Tafel mit VII bezeichnete Kurve wurde mit Platinspitzen, die mit VIII bezeichnete mit Eisenspitzen erhalten. Wie ersichtlich, stimmen die beiden Kurven überein. Während der Elektrolyse beobachtet man von etwa 1,1 Volt an das Auftreten von Sauerstoffbläschen an der Anode, während an der Kathode Wasser-

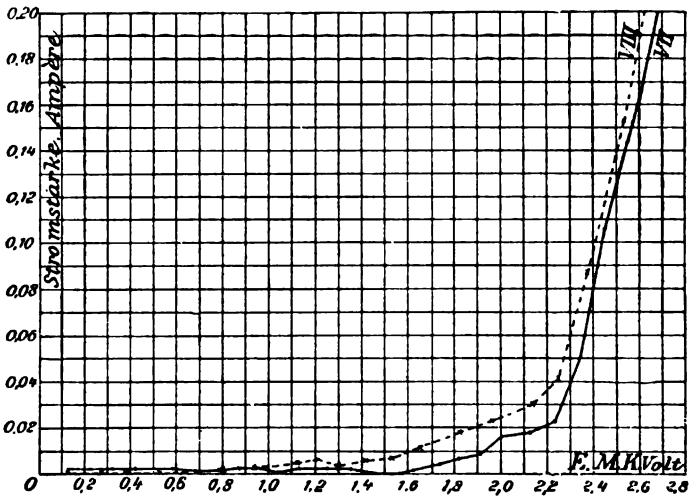


Fig. 70.

stoff frei wird. Bei Spannungen von 2,3 Volt an kann man sich auch von der Anwesenheit des abgeschiedenen Natriums durch Lüften der eintauchenden Kathode überzeugen. Das an derselben haftende, durch die Schmelze erhitzte Natrium verbrennt momentan, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, unter Funkenerscheinung. Aus den Kurvenbildern geht deutlich die Existenz eines Zersetzungspunktes hervor, der in dem einen Falle zu 2,23 Volt bei 391°, in dem anderen zu 2,25 Volt bei derselben Temperatur bestimmt wurde. Derselbe entspricht der Spannung, bei welcher Natriumionen in grösserer Menge herauszuelektrolysieren beginnen. Der so erhaltene Zersetzungspunkt von 2,23 bis 2,25 Volt für das geschmolzene Ätznatron befindet sich in Übereinstimmung mit den Resultaten der Polarisationsentladung (siehe S. 77) und entspricht

dem Vorgange der Abscheidung von Natrium an der Kathode und von Sauerstoff an der Anode bei der Elektrolyse.

Bestimmungen an einer kleinen Kathode und einer grossen Anode. Es kamen sowohl Kathoden wie Anoden von Eisen und Platin in Anwendung. Die Kurventafel (Fig. 71) stellt die Resultate dreier Versuche an Eisen dar.

Bei den Beobachtungen, welche durch Kurve IX wiedergegeben werden, diente als Kathode eine Eisenspitze (Nähnadel) von 0,4 mm Dicke, welche 8 mm tief in die Schmelze tauchte. Bei Kurve X

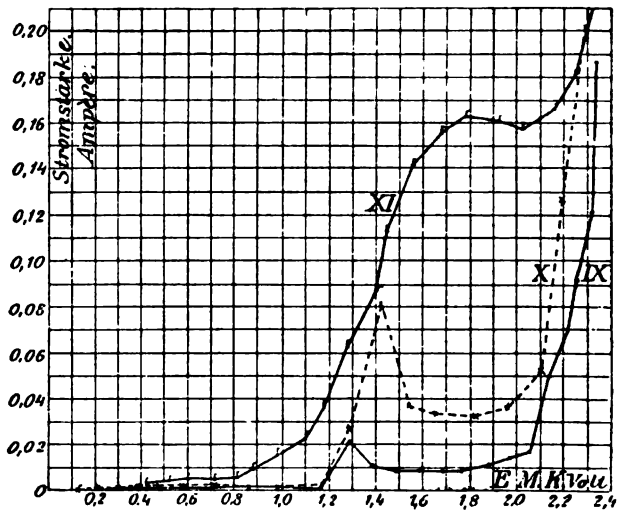


Fig. 71.

eine Eisenspitze von 0,6 mm Durchmesser 31 mm tief eintauchend, bei XI eine Eisenspitze von 0,5 mm Durchmesser 12 mm tief eintauchend.

Als grosse Anode diente der Eisentiegel, in welchem das Ätznatron eingeschmolzen war. Die grosse Elektrode hatte eine Oberfläche von 240 qcm. Könnte man voraussetzen, dass die grosse Elektrode während dieser Versuche vollkommen konstant mit Sauerstoff polarisiert ist, so würde die hier befolgte Versuchsanordnung völlig derjenigen entsprechen, welche Nernst und Glaser zur Ermittelung der kathodischen Zersetzungspunkte in wässerigen Lösungen angewendet haben. Diese Voraussetzung ist bei den vorliegenden Versuchen zwar nicht bewiesen, doch sicherlich sehr vollkommen erfüllt, da einerseits durch Polarisation der grossen Anode dafür gesorgt war, dass diese möglichst mit Sauerstoff beladen sei, anderseits (siehe S. 170) eine derartige Elektrode in geschmolzenem Ätz-

natron als Luftelektrode wirksam ist. R. Lorenz und J. Sacher haben daher, von diesen Gesichtspunkten geleitet, die bei diesen Versuchen erhaltenen Knickpunkte in den Kurven, als kathodische Zersetzungspunkte des geschmolzenen Ätznatrons angesprochen.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass bei der Zersetzung des geschmolzenen Natriumhydroxyds zwei kathodische Zersetzungspunkte auftreten, von denen der niedrige dem Entladungspotential der Wasserstoffionen, der höhere derjenigen Spannung entspricht, bei welcher Natriumionen herauselektrolysiert werden. Der erstere ist zu 1,15 Volt bei 385°, bezw. 1,16 bei 390°, der letztere zu 2,06

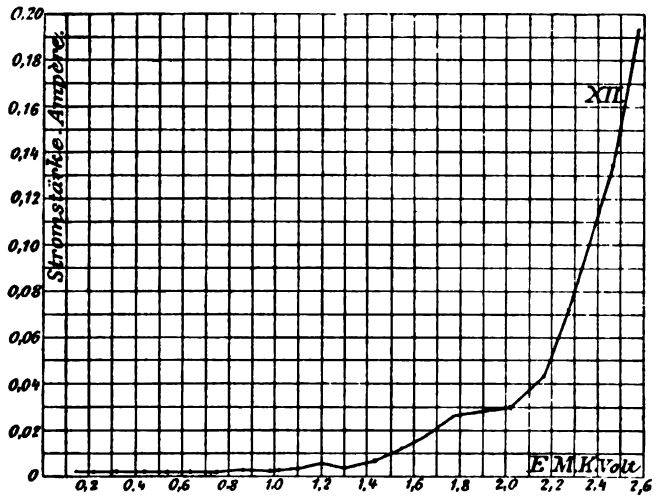


Fig 72.

und 2,085 Volt bei 389°, bezw. 395° gegen die soeben erwähnte Sauerstoffelektrode bestimmt worden.

Diese kathodischen Zersetzungskurven verlaufen den von Bose erhaltenen anodischen Kurven für gesättigte Oxalsäurelösung durchaus analog; sie lassen ersehen, dass die Stromstärke im Intervall der beiden Knickpunkte (1,2 bis 2,1 Volt) bei ansteigender Spannung abfällt, bezw. konstant bleibt. Die Erklärung Boses, wonach dieses merkwürdige Verhalten durch Ionenmangel in der Gegend der kleinen Elektrode bedingt wird, erscheint auch auf den vorliegenden Fall anwendbar und befriedigend.

Die Interpretation dieser Versuche in dem Sinne, dass hier einerseits die kathodische Entladung der $H^{\cdot}$-Ionen, und anderseits diejenige der $Na^{\cdot}$-Ionen sich äussert, steht im Einklang mit den bei

der Untersuchung der Polarisationsentladung bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron (siehe S. 77) gewonnenen Resultaten.

Versuche, welche mit einer Platinspitze als Kathode gegenüber *Pt*-Schale als Anode (Claassensche Schale der üblichen Dimensionen) ausgeführt wurden, ergaben den ersten kathodischen Knickpunkt nicht mit der gleichen Schärfe, wohl aber den zweiten. Letzterer ergab sich zu 2,12 Volt, während ersterer undeutlich und überdies etwas erhöht, nämlich zwischen 1,3 bis 1,5 Volt, zu Tage tritt, wie aus der Kurventafel (Fig. 72) hervorgeht.

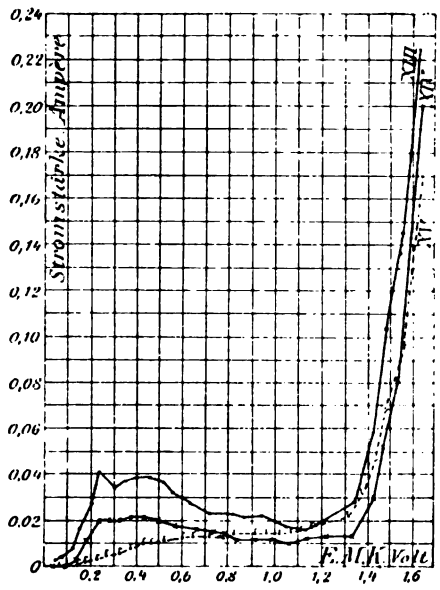


Fig. 73.

Bestimmungen an einer kleinen Anode und einer grossen Kathode. Als kleine Anode diente die Eisennadel, als Kathode der Eisentiegel, der zu diesem Zwecke elektrolytisch mit Wasserstoff polarisiert war. Die Kurventafel (siehe Fig. 73) gibt die Resultate dreier Versuchsreihen wieder.

Aus den Kurven ist ersichtlich, dass zwei Knickpunkte zu Tage treten, von denen der höhere bei 1,31 (bei 393°), bezw. 1,33 (bei 395°) liegt, während ein undeutlicher bei 0,11 und 0,12 Volt sichtbar wird. R. Lorenz und J. Sacher schreiben ersteren der Entladung der Hydroxylionen zu, während sie betreffs des letzteren die Annahme erwägen, ob es sich hierbei in Analogie mit den Versuchen von Nernst und Glaser um die Entladung der doppelt geladenen O''-Ionen wohl handeln könnte, ohne jedoch hierüber zu einem sicheren Schlusse zu gelangen, da die Eisenelektrode während dieser Versuche aus dem aktiven in den passiven Zustand übergeht (siehe S. 162), wodurch derartige Schlüsse in diesem Potentialgebiete von vornherein unsicher werden. Tatsächlich bemerkt man, dass die als Anoden dienenden Spitzen zu Anfang angegriffen werden; auch wenn man das Eisen durch Platin oder Silber ersetzt, erfolgen derartige Angriffe. Eisenelektroden passivieren sich, als Anodenspitzen angewendet, erst nach dem Entladungspotential der OH'-Ionen, wodurch

dann die Stromdurchgangskurven, wie aus der Fig. 73 ersichtlich ist, bei den verschiedenen Versuchen sehr übereinstimmend und regelmässig werden. Aus diesen Gründen zogen es R. Lorenz und J. Sacher vor, den Schluss auf die O''-Ionen aus diesen Versuchen nicht zu ziehen.

Bestimmungen an wasserfreien Schmelzen. R. Lorenz und J. Sacher bemerkten bei den vorstehenden Versuchen über die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Ätznatrons wiederholt, dass der kathodische Knickpunkt der $H^{\cdot}$-Ionen vielfach ausbleibt, bezw. sehr undeutlich wird, bei Schmelzen, welche lange Zeit erwärmt

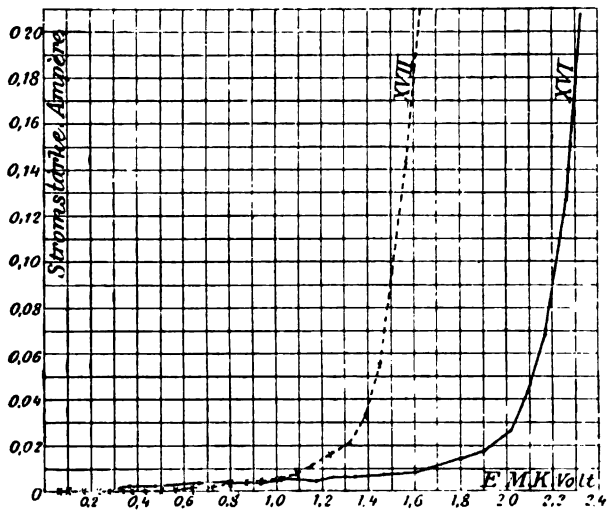


Fig. 74.

worden waren. Dies legte in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die anodischen Stromdurchgangskurven keinen deutlich ausgesprochenen Knickpunkt, den man mit Sicherheit als von O''-Ionen herrührend betrachten kann, ergeben, die Vermutung nahe, dass die $H^{\cdot}$-Ionen in einer Ätznatronschmelze lediglich von dem in der Schmelze bei hohen Temperaturen noch gelösten Wasser herrühren, so dass für das Ätznatron lediglich eine Dissociation in $Na^{\cdot}$- und OH'-Ionen, nicht aber auch in $Na^{\cdot}$-, O''- und $H^{\cdot}$-Ionen anzunehmen sei, da ja in letzterem Falle die $H^{\cdot}$-Ionen nicht nur aus vorhandenem Wasser, sondern auch von reinem Ätznatron geliefert werden würden. Es ist klar, dass sie in diesem Falle durch einen Entwässerungsprozess nicht verschwinden könnten. Eine direkte experimentelle Bestätigung dafür ergab sich daraus, dass eine Schmelze, die auf 660° erwärmt wurde, wobei der grösste

Teil des Wassers entwich, anodisch gegenüber der durch Polarisation mit Wasserstoff beladenen grossen Kathode wohl den Hydroxylknick mit grösster Deutlichkeit erkennen lässt, während der kathodische Wasserstoffknick in derselben Schmelze gegenüber der mit Sauerstoff beladenen grossen Anode bis zur Unmerklichkeit verschwunden war, wie das vorstehende Kurvenbild zeigt (siehe Fig. 74), in welchem Kurve XVII die anodische, Kurve XVI die kathodische Stromdurchgangskurve bedeutet. Die erstere lässt den Hydroxylknick bei 1,30 Volt (396°) erkennen, die letztere bei 2,0 Volt (394°) den Natriumknick. Hieraus schlossen R. Lorenz und J. Sacher auf eine Dissociation des geschmolzenen Ätznatrons in $Na^{\cdot}$- und OH'-Ionen.

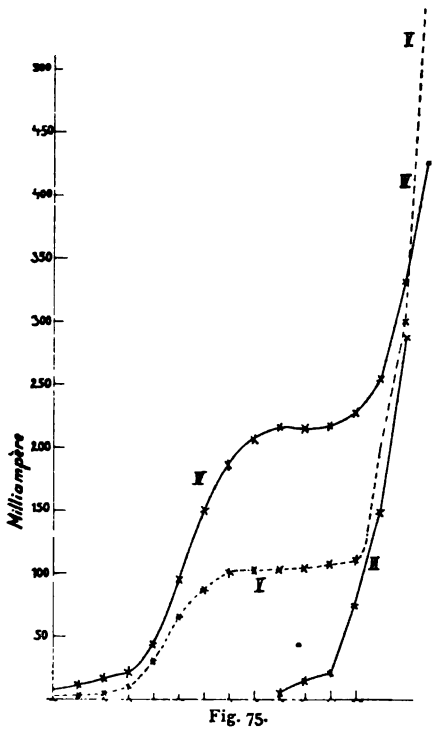


Fig. 75.

Eine weitere Untersuchung über die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Ätznatron wurde ein Jahr später von Le Blanc und J. Brode („Zeitschrift f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 697 [1902]) veröffentlicht. Sie bestimmten dieselbe ebenfalls nach verschiedenen Methoden, nämlich zwischen zwei kleinen Spitzen, und ferner zwischen einer kleinen Spitze und einer grossen Elektrode, als welche ebenfalls der Tiegel diente, doch mit dem Unterschiede gegen die soeben erwähnten Versuche (siehe S. 280 u. 282), dass hierbei die grosse Elektrode nicht polarisiert wurde, weder wenn sie Anode und die Spitze als Kathode diente, noch umgekehrt, sie diente also lediglich als Hilfselektrode. Als Elektrodenmaterial diente Nickel; Eisen und Platin (siehe S. 278) wurden nicht verwendet.

Bestimmungen zwischen zwei kleinen Spitzen. Die Versuche sind in vorstehender Kurventafel veranschaulicht (siehe Fig. 75).

Kurve IV wurde mit einer wasserhaltigen Schmelze erhalten, Kurve V mit einer Schmelze, welche 1 $^1/_2$ Stunden auf Rotglut erhitzt war, und Kurve VI endlich mit einer solchen, die mit metallischem

Natrium behandelt wurde. Zu diesem Zwecke wurde aus einem sehr feinmaschigen Drahtgewebe ein oben offenes Netz von etwa 2 cm Durchmesser und etwa 5 cm Tiefe angefertigt, das, an einem Stiel befestigt, in die Schmelze eintauchte. Die Kathode wurde derartig in den Raum des Netzes eingeführt, dass sie das Netz selbst nicht berührte. In das Netz wurde metallisches Natrium gebracht. Die drei Kurven ergeben das Resultat, dass zwei Zersetzungspunkte vorhanden sind, nämlich 1,30 Volt und 2,1 bis 2,2 Volt (bei 330° bis 340°). Ferner geht aber hieraus hervor, dass der erste Zersetzungspunkt, welcher der Zerlegung des Wassers entspricht, um so mehr zurücktritt, je stärker die Schmelze entwässert ist. Bei Kurve IV ist die Schmelze wasserhaltig, bei Kurve V war sie auf Rotglut erhitzt, wodurch sehr viel Wasser ausgetrieben ist, ein Teil aber noch darin blieb, bei VI endlich war die Entwässerung durch das hinzugefügte Natrium vollständig. Entsprechend verschwindet dann der Wasserzersetzungspunkt völlig, während der Zersetzungspunkt des Natriumhydroxyds übrig bleibt. Wie ersichtlich, stimmen diese Beobachtungen von Le Blanc und J. Brode sowohl qualitativ wie quantitativ vollständig mit denjenigen von R. Lorenz und J. Sacher überein.

Bestimmungen an einer kleinen Kathode, bezw. Anode, gegenüber einer grossen Elektrode als Hilfselektrode. Diese Bestimmungen werden von Le Blanc und J. Brode in der Weise ausgeführt, dass in die in einem Nickeltiegel eingeschmolzene Schmelze zwei Nickelspitzen getaucht wurden, zwischen denen der polarisierende Strom zirkulierte. Von Zeit zu Zeit wurde nun die Spannung zwischen je einer der Spitzen, gegenüber der durch keine Polarisation beeinflussten grossen Tiegelelektrode, gemessen. Es ergaben sich hierbei wiederum die beiden Zersetzungspunkte 1,30 Volt und 2,30 Volt. Die Tiegel-Hilfselektrode erwies sich bei diesen Versuchen als sehr konstant. Dies ist daraus ersichtlich, dass die Summe der Spannungen Kathode — Tiegel plus Anode — Tiegel nahezu gleich der Klemmenspannung Kathode — Anode sich ergibt, wie die Zahlen deutlich erkennen lassen, die umstehend angeführt sind.

Gleichzeitig ist hieraus ersichtlich, dass sich die kleine Anode während der Elektrolyse gar nicht wesentlich gegenüber der Tiegel-Hilfselektrode polarisiert, was durchaus begreiflich ist, da ja beide mit Sauerstoff beladen sind, die kleine Anode durch Elektrolyse, die Tiegel-Hilfselektrode, weil dieselbe eine Luftelektrode darstellt.

Temperatur des Bades etwa 325°.

E. K. Kathode — Tiegel in Volt	E. K. Anode — Tiegel in Volt	Summa	Klemmenspannung in Volt	Stromdurchgang in Milli-Amp.
0,800	0,016	0,816	0,80	0
1,000	0,023	1,023	1,00	1
1,186	0,031	1,217	1,20	3
1,292	0,047	1,339	**1,30**	4
1,357	0,074	1,431	1,40	12
1,487	0,145	1,632	1,60	70
1,666	0,164	1,830	1,80	110
1,891	0,145	2,036	2,00	90
1,990	0,156	2,146	1,10	100
2,087	0,160	2,247	2,20	120
2,185	0,168	2,353	**2,30**	150
2,246	0,195	2,441	2,40	225
2,294	0,238	2,532	2,50	390
2,322	0,285	2,607	2,60	620
2,367	0,336	2,703	2,70	860
2,394	0,390	2,784	2,80	1085

Offenbar von der Erkenntnis dieser Tatsache ausgehend, nahmen nun Le Blanc und J. Brode an, dass bei den Versuchen von R. Lorenz und J. Sacher mit kleiner Anode (bezw. Kathode) und grosser Kathode (bezw. Anode) (siehe S. 280 u. 282) die grosse Elektrode dieselbe Rolle gespielt habe, wie bei den eben erwähnten Versuchen der als Hilfselektrode gebrauchte (als Luftelektrode fungierende) Tiegel, und sie sahen sich demgemäss veranlasst, Versuche auszuführen, in denen eine kleine Elektrode gegenüber einem nicht polarisierten Tiegel als grosse Elektrode gegenübersteht. Da nun eine solche grosse Elektrode hierbei als Luftelektrode wirkt, so erhielten Le Blanc und J. Brode bei den Versuchen, bei welchen die Spitze als Kathode dient, der Tiegel aber als Anode, dieselben Resultate wie Lorenz und Sacher, nämlich einen Zersetzungspunkt bei 1,3 Volt, entsprechend der Kette Wasserstoff gegen die Luftelektrode, und einen zweiten bei 2,2 Volt entsprechend der Kette Natrium gegen die Luftelektrode. Bei den Versuchen, bei welchen der Tiegel als Kathode, aber die Spitze als Anode diente, fanden sie schon bei sehr kleinen polarisierenden elektromotorischen Kräften von nur 0,1 Volt bedeutende Stromdurchgänge durch den Elektrolyten, verbunden mit einer Sauerstoffentwicklung an der kleinen Anode. Dies ist vollkommen begreiflich, da ja bei dieser

Versuchsanordnung der Tiegel abermals als Luftelektrode wirkt, allein es lässt sich dieser Versuch nicht, wie Le Blanc und Brode meinen, mit dem entsprechenden von Lorenz und Sacher vergleichen, weil bei letzterem der Tiegel von vornherein kathodisch polarisiert war. Dies geht aus den von Lorenz und Sacher aufgenommenen Stromdurchgangskuren (siehe Fig. 73, S. 282) unzweifelhaft hervor, obwohl es an dieser Stelle keine ausdrückliche Erwähnung gefunden hat. (Vergl. R. Lorenz, „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 873 [1902]; Le Blanc und J. Brode, „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 939 [1902]; R. Lorenz, „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 9, S. 155 [1903]; Le Blanc und J. Brode, „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 9, S. 230 [1903]; R. Lorenz, „Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 9, S. 333 [1903]).

In folgendem sind die Resultate über die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Ätznatrons, welche von R. Lorenz und J. Sacher, sowie von Le Blanc und J. Brode erhalten wurden, der Übersichtlichkeit halber in einer Tabelle zusammengestellt, in welche überdies noch die Versuche über die Polarisationsentladung an dieser Substanz von R. Lorenz und J. Sacher (siehe S. 77) aufgenommen sind.

Methode	R. Lorenz und J. Sacher		Le Blanc und J. Brode.	
	1. Punkt Volt	2. Punkt Volt	1 Punkt Volt	2. Punkt Volt
Polarisationsentladung	1,3 bis 1,4	2,14 bis 2,18	—	—
Zwei gleiche Spitzen	1,1	2,23 bis 2,25	1,30	2,2
Kleine Kathode, grosse Anode (letztere polarisiert)	1,15 bis 1,16	2,06 bis 2,09	—	—
Kleine Kathode, grosse Anode (letztere nicht polarisiert) . .	—	—	1,30	2,20
Kleine Anode, grosse Kathode (letztere polarisiert)	1,31 bis 1,33	—	—	—
Kleine Anode, grosse Kathode (letztere nicht polarisiert) . .	—	—	1,3	—

Wie ersichtlich, stimmen diese Resultate, trotzdem dieselben einerseits mit Eisen- oder Platinelektroden, anderseits mit Nickelelektroden erhalten wurden, und in Anbetracht dessen, dass sie sich nicht auf völlig gleiche, wohl aber vergleichbare Temperaturen beziehen, sehr befriedigend miteinander überein. Sie sind auch von allen vier Beobachtern in der gleichen Weise gedeutet worden, nämlich für den ersten Zersetzungspunkt im Sinne der Reaktion $H^{\cdot} + OH' = H_2O$, für den zweiten im Sinne von $Na^{\cdot} + OH' = Na\,OH$. Nach allen Beobachtungen verschwindet die erste Reaktion mit der Entfernung des im Elektrolyten vorhandenen Wassers.

Hiernach ist die Kenntnis der Zersetzungsspannung des geschmolzenen Ätznatrons eine wohl ziemlich gesicherte.

Die **Zersetzungsspannung des geschmolzenen Kaliumhydroxyds** wurde von Le Blanc und J. Brode („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 817 [1902]) ermittelt. Es fanden sich:

1,2 Volt für $H^{\cdot} + OH'$

und 2,1 „ „ $K^{\cdot} + OH'$.

E.

Ionentheorie.

Zum Schlusse dieser Monographie dürfte es am Platze sein, die Frage zu behandeln, inwieweit die vorhandenen Beobachtungen und Kenntnisse über die Elektrolyse geschmolzener Salze dazu verwertet werden können, die Theorie der elektrolytischen Dissociation, auf das Gebiet des schmelzflüssigen und des festen Zustandes zu übertragen. Die Idee, in dem schmelzflüssigen Zustande, und mindestens bei höheren Temperaturen auch in dem festen, Ionen anzunehmen, ist ja naheliegend. Denn betrachtet man die verschiedenen Erscheinungen der Elektrolyse geschmolzener und fester Körper, wie diese in den drei Teilen dieser Monographie in systematischer Weise beschrieben wurden, so tritt unzweifelhaft eine sehr weitgehende Analogie mit denjenigen auf, die bei wässerigen Lösungen als wesentliche Stützen und Grundlagen der Theorie der elektrolytischen Dissociation angesehen werden. Es werden hier wie dort dieselben Ionen bei der Elektrolyse abgeschieden. Dieselben Stoffe fungieren hier wie dort als Kationen und Anionen. Als Kationen die Metalle, beispielsweise Zinkion, Bleiion, Natriumion; als Anionen Chlorion, Bromion, Jodion u. a. Das Faradaysche Gesetz ist hier wie dort gültig und die Ionen erscheinen mit den gleichen elektrochemischen Äquivalenten. Die Einheit der Valenzladung von 96540 Cb. ist dieselbe (siehe Teil II, S. 109). Auch die Zahl der Valenzen ist dieselbe und es betätigen sich diese also in ziemlich unabhängiger Weise vom Medium, in welchem sich die Atome befinden, und von der Temperatur. So erscheint Zinnion im Zinnchlorür elektrochemisch zweiwertig bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Zustand der wässerigen Lösung, wie bei 700°, aus dem schmelzflüssigen Zustand bei Abwesenheit von Wasser, und in beiden Fällen wird dieses Ion unter Bildung von Zinntetrachlorid an der Anode zu elektrochemisch vierwertigem Zinnion aufgeladen (siehe Teil I, S. 157, Teil II, S. 20, 33). Bereitet

man gemischte wässerige Lösungen verschiedener Metallsalze, so ist es möglich, die Metalle durch den Strom in der Reihenfolge der elektrochemischen Spannungsreihe auszufällen; das gleiche gilt für Mischungen von Metallsalzen im schmelzflüssigen Zustande bei Abwesenheit von Wasser und, soweit diese Dinge bekannt sind, ist für eine Reihe von Metallen, wie Zink, Blei, Silber, Kupfer u. a., die Reihenfolge in der Spannungsreihe dieselbe (siehe Teil II, S. 111). Also scheint auch diese von der Temperatur und dem Vorhandensein eines Lösungsmittels, wie z. B. Wasser, in hohem Grade unabhängig zu sein. Infolgedessen tritt auch eine gegenseitige Ausfällung der Metalle aus wässerigen Lösungen, wie aus Schmelzflüssen (siehe Teil II, S. 111) ein.

Es kann mithin keinem Zweifel unterliegen, dass die Grunderscheinungen der Elektrolyse bei wässerigen Lösungen, wie bei geschmolzenen Salzen eine sehr weitgehende Analogie aufweisen.

Aber auch feste, mehr oder weniger erhitzte Substanzen fügen sich dieser Analogie, wie dies insbesondere bei der Elektrolyse des Glases, Quarzes (siehe Teil II, S. 104), des festen Ätznatrons (siehe Teil I, S. 204) und des Bariumchlorids (siehe Teil I, S. 205) nachgewiesen ist.

Auch Wanderungserscheinungen der Ionen in festen und geschmolzenen Elektrolyten (siehe Teil II, S. 143) sowie Überführungserscheinungen an Mischungen (siehe Teil II, S. 159) lassen sich beobachten. Bei letzteren sind sogar Tatsachen bekannt, welche auf die Existenz von komplexen Ionen im Schmelzflusse bei höheren Temperaturen hinweisen (siehe Teil II, S. 161). Mithin tritt auch auf diesem Gebiete der Elektrochemie eine gewisse Analogie zu Tage. Ebenso stossen wir beim Leitvermögen sowie im Bereiche der elektromotorischen Kräfte fortgesetzt auf unzweifelhafte Analogieen. Das Leitvermögen zahlreicher chemischer Verbindungen ist im Schmelzflusse wie im erhitzten, festen Zustande ein elektrolytisches (siehe Teil II, S. 175), das mit Ausbildung von Polarisationen an den Elektroden verknüpft ist. Galvanische Elemente können mit geschmolzenen und festen Elektrolyten aufgebaut werden (siehe Teil III, S. 92), und auch die Polarisationserscheinungen und deren Gesetze äussern sich in ähnlicher Weise, wie bei den wässerigen Lösungen (siehe Teil III, S. 1), und bei Belastung eines elektrolytischen Troges mit steigenden Spannungen erhält man Stromdurchgangskurven bei geschmolzenen Elektrolyten in ganz ähnlicher Weise, wie dies bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung bei wässerigen Lösungen der Fall ist (siehe Teil III, S. 235). Nimmt man nun hinzu, dass ausser

den elektrochemischen Erscheinungen sich bei geschmolzenen und festen Elektrolyten auch Schmelzpunkterniedrigungen, begrenzte und unbegrenzte gegenseitige Löslichkeiten u. a. m. zeigen, so wird man leicht zu dem Schlusse geführt, dass auch die osmotischen Erscheinungen hier nicht fehlen.

Unter diesen Gesichtspunkten möchte es als fast überflüssig vorkommen, den Satz besonders auszusprechen, **dass es gerechtfertigt ist, auch im schmelzflüssigen wie im festen Zustande die Existenz von Ionen anzunehmen.** Allein um so mehr wird es erforderlich sein, zu untersuchen, durch welche spezielle Beobachtungen und Gesichtspunkte diese Anschauung gestützt wird und sich entwickeln lässt. Hierbei wird sich nun sogleich ergeben, dass unsere Kenntnisse in dieser Beziehung lückenhaft sind. Dies ist nicht allein dem Mangel an hierher gehörigen Studien zuzuschreiben, sondern es weist der schmelzflüssige, sowie der feste Zustand einige Besonderheiten auf, die bei den wässerigen Lösungen nicht vorhanden sind. Die Übertragung der Theorie der elektrolytischen Dissociation von den wässerigen Lösungen auf den schmelzflüssigen Zustand wird ferner nicht ohne Rückwirkung auf diese selbst bleiben; gewisse Anschauungen, die jetzt in derselben vorhanden sind, werden einer Erweiterung bedürfen.

Ähnliches findet ja auch statt, wenn man die Zustände, in welchen sich nichtwässerige Lösungen befinden, ionentheoretisch untersucht, wie dies besonders durch die schönen Arbeiten Waldens dargetan worden ist. Während wir z. B. in den verdünnten wässerigen Lösungen mit den Associationen der Moleküle der gelösten Stoffe neben den elektrolytischen Dissociationen nicht zu rechnen brauchen, konnte P. Walden an nichtwässerigen Lösungen zeigen, dass die Annahme associierter Moleküle gleichzeitig neben in Ionen dissociierter zur Erklärung des Verlaufes der Leitfähigkeiten mit der Verdünnung herangezogen werden muss.

Eine der Erweiterungen, welche die Theorie der elektrolytischen Dissociation erfährt, wenn sie auf den schmelzflüssigen und den festen Zustand angewendet wird, besteht darin, dass man die Vorstellung fallen lassen muss, dass das Lösungsmittel die Ursache der elektrolytischen Dissociation sei. In den meisten Hand- und Lehrbüchern, in Vorträgen über die Ionentheorie, auch wohl als Vorlesungsexperiment, wird die elektrolytische Dissociation in dem Sinne dargestellt, dass gezeigt wird, wie irgend ein Körper, z. B. Kochsalz, der Nichtleiter sei, indem er sich in Wasser auflöst, zum

Leiter werde. Das Wasser, bezw. der Vorgang der Auflösung habe, so wird gesagt, die „Zerlegung des Salzes“ in seine Ionen bewirkt, und hierdurch erklären sich dann die weiteren Eigenschaften dieser Lösung, deren osmotischer Druck, das Leitvermögen und dessen eigentümlicher Gang mit der Verdünnung, das molekure Leitvermögen. Wenn nun auch die Theorie der elektrolytischen Dissociation ausdrücklich für das Zustandekommen des Leitvermögens nicht nur eine vorhandene Anzahl von Ionen, sondern auch deren Beweglichkeit fordert, so wird es doch zweckmässig sein, bei der Übertragung der Theorie der elektrolytischen Dissociation auf den schmelzflüssigen und festen Zustand die Vorstellung, dass das Lösungsmittel die Ursache der Ionenbildung sei, nicht allzusehr zu betonen. Denn eine der wesentlichsten Besonderheiten der geschmolzenen und der festen Salze besteht darin, dass man es hier mit einheitlichen Substanzen zu tun hat, welche Elektrolyte sind, ohne dass dabei ein eigentliches Lösungsmittel vorhanden ist. Einheitliche, reine, homogene Substanzen, die als Lösungsmittel dienen können, wie z. B. das reine Wasser, besitzen ja bekanntlich ebenfalls ein gewisses Leitvermögen, aber es ist doch ausserordentlich gering, besonders im Verhältnis zu den Grössen, die das Leitvermögen annimmt, wenn sich in dem Wasser gewisse Körper (Salze, Säuren und Basen), die selbst ebenfalls nicht oder kaum leiten, aufgelöst haben. Auch das Eigenleitvermögen anderer Lösungsmittel, wie Pyridin, flüssiger Chlorwasserstoff, flüssiges Ammoniak u. a., ist, wie insbesondere die schönen Versuche von P. Walden über das Eigenleitvermögen von Lösungsmitteln („Zeitschr. f. anorgan. Chemie“, Bd. 29, S. 371) beweisen, im Verhältnis zu dem der Lösungen in diesen Körpern ein geringes.

Aber in den Schmelzflüssen liegen die Dinge doch anders. Hier treten uns Leitvermögen von beträchtlicher Grössenordnung ganz direkt entgegen, ohne dass ein zweiter Stoff als Lösungsmittel dient. Geschmolzenes Bleichlorid ist vielleicht der beste elektrolytische Leiter, der überhaupt bekannt ist. Die Grössenordnung des Leitvermögens der geschmolzenen Salze ist dieselbe, wie die der bestleitenden wässerigen Lösungen. Diesen Tatsachen gegenüber erscheint die Annahme, dass das Lösungsmittel die eigentliche Ursache der elektrolytischen Dissociation sei, als nicht plausibel. Um die Theorie von der Notwendigkeit eines Lösungsmittels zur Ionenbildung aufrecht zu erhalten, lässt sich jedoch der Ausweg treffen, dass man den nicht dissociierten Anteil des betreffenden Körpers als Lösungsmittel auffasst. Diese Anschauung ist von R. Abegg

(„Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 5, S. 353 [1899]) ausgesprochen worden. Er geht hierbei von den Beziehungen aus, welche Nernst („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 13, S. 531 [1894]) zwischen der Dielektrizitätskonstante und der dissociierenden Kraft der Lösungsmittel gefunden hat. Abegg fasst als elektrolytische Dissociation bedingende Faktoren wesentlich drei auf, nämlich: 1. im Sinne von Arrhenius das Vorhandensein von Ionen. Demnach können nur solche Substanzen als Elektrolyte auftreten, die ihrer chemischen Konstitution nach das Material zur Ionenbildung enthalten, also Komponenten enthalten, welche im stande sind, die elektrolytischen Ionenladungen auf sich zu nehmen. Welcher Art diese Komponenten sind, um diesen Bedingungen zu gehorchen, lässt sich, nach Abegg, vorläufig nur der Erfahrung bezüglich der wässerigen Lösungen entnehmen. 2. Zur Ionenbildung genügt aber nicht allein, dass die Substanz das Ionenmaterial enthält, sondern es müssen auch die den Molekularzustand beeinflussenden äusseren Bedingungen derartige sein, dass die Ionenbildung begünstigt wird. Dies geschieht im Sinne von Nernst dadurch, dass der dissociierbare Stoff sich in einem Medium von hoher Dielektrizitätskonstante befindet, in welchem die zur Ionenbildung erforderlichen Coulombs ein möglichst niedriges Potential annehmen, so dass die Ladung der Teilmoleküle mit möglichst geringem Energieaufwand erfolgt. 3. Endlich, und dies hängt von der Qualität des Ionenmaterials ab, muss der Stoff möglichst weitgehend in Gestalt direkt dissociierender Moleküle vorhanden sein. Demgegenüber wirkt die Polymerisation (Association), da sich polymerisierte Moleküle, bevor sie elektrolytisch dissociieren, erst in einfache Moleküle spalten müssen. Dieser Zusammenhang lässt sich nach Abegg nach dem Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetz formulieren. Bedeutet j die Ionenkonzentration, c_1 diejenige der direkt in n-Ionen dissociierbaren Moleküle und c_2 diejenige der m-fach polymeren Moleküle, so ist

$$j^n = k_1 c_1 \text{ und } c_1{}^m = k_2 c_2,$$

$$\text{mithin } j = \overset{m \cdot n}{k\sqrt{c_2}},$$

d. h. die Ionenkonzentration wird (nach Massgabe von k, m und n) sehr klein gegen die Gesamtkonzentration. Für das Zustandekommen gut leitender, also viel Ionen enthaltender reiner Stoffe ist es nun, wie Abegg zeigt, ungünstig, dass anscheinend eine hohe Dielektrizitätskonstante mit starker Polymerisation (Association) häufig, möglicherweise ursächlich, verbunden ist. Abegg zeigt dies durch Zusammenstellung folgender Tabelle:

	Dielektrizitätskonstante nach Drude	Polymerisationsfaktor n nach Ramsay und Shields
Wasser	82	3,7
Methylalkohol	32,5	3,4
Äthylalkohol	21,7	2,7
Ameisensäure	57	3,6
Essigsäure	6,5	3,6
Nitrobenzol	34	1
Propionitril	<15	1,7
Aceton	20,7	1,26
Methylpropylketon	15,1	1,1
Äther	4,4	1
Benzol	2,3	1
Äthylnitrat	19,6	1
Benzonitril	26	1

Die einzigen Stoffe, die nach dieser Tabelle eine beträchtliche Dielektrizitätskonstante mit einem geringen Associationsfaktor in sich vereinigen, sind Nitrobenzol, Äthylnitrat und Benzonitril. Es müsste also in diesen Stoffen eine starke Selbstdissociation vorhanden sein. Nun bestehen dieselben aber unglücklicherweise aus einem sehr ungeeigneten Ionenmaterial. Zwar könnten sich die Ionen CN' und NO_3' bilden, die ja erfahrungsgemäss sehr leicht existenzfähig sind, dem steht aber gegenüber, dass in diesem Falle als zugehörige Kationen $C_6H_5^{\cdot}$ und $C_2H_5^{\cdot}$ entstehen müssten, die bisher noch niemals beobachtet worden sind und wohl kaum existieren dürften, wodurch sich der Mangel an Ionen in diesen drei Stoffen erklärt. Die geschmolzenen Salze mit ihrer ausgezeichneten Leitfähigkeit fügen sich nun nach Abegg sehr gut in diese Anschauung ein. Zunächst liegt in diesen das denkbar beste Ionenmaterial vor, es ist ja dasselbe, das die Ionen in den wässerigen Lösungen bildet, Metallatome, Halogene und dergl. Über den Molekularzustand, bezw. die Polymerisation oder Association der geschmolzenen Salze ist allerdings nichts bekannt, doch ist die Dielektrizitätskonstante, soweit darüber Bestimmungen vorliegen, eine beträchtliche. Im festen Zustande beträgt sie meist 6 bis 7, was gegenüber anderen Stoffen, wie z. B. Wasser, sehr hoch ist.

Wenn auch die einzelnen Gesichtspunkte derselben nur bekannte Grundlagen der Ionentheorie bilden, so gebührt der soeben besprochenen Arbeit von R. Abegg doch das Verdienst, dass in ihr klar erkannt und zum erstenmal ausgesprochen ist, wie man über die

Schwierigkeiten, die bezüglich der Anwendung der Ionentheorie auf feste und geschmolzene Salze durch den Mangel eines eigentlichen Lösungsmittels entstehen, hinwegkommen könnte.

Die Betrachtung des Leitvermögens der geschmolzenen und festen Elektrolyte ergibt aber noch weitere Gesichtspunkte, die für diese Anwendung ebenfalls von Bedeutung sind, die aber bisher, soviel mir bekannt, noch nicht zusammenfassend ausgesprochen sind. Es sei daher im folgenden auf dieselben aufmerksam gemacht. Die soeben erwähnte Abeggsche Arbeit legt sich inbetreff des Leitvermögens der geschmolzenen und festen Elektrolyte lediglich die Frage nach dem Vorhandensein der Ionen vor; aber ausser dieser einen Bedingung enthält die Theorie bekanntlich noch eine zweite Forderung für das Zustandekommen des Leitvermögens, nämlich die der Beweglichkeit der Ionen. Es sei daher im folgenden dieser Teil der Frage im Anschluss an die Arbeit von Abegg ebenfalls formuliert. Es soll dabei gleichzeitig der Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen besprochen werden.

Es kommt bei der Übertragung der Theorie der elektrolytischen Dissociation auf geschmolzene und feste Elektrolyte (besonders in Bezug auf letztere) vor allen Dingen darauf an, ob man mit der Tatsache, dass ein festes, trockenes Salz die Elektrizität nicht leitet, die Vorstellung verknüpft, dass in dem Salze keine elektrolytische Dissociation vorhanden sei, oder ob man dies nicht tut. Das schon eingangs dieses Kapitels angeführte Beispiel der Auflösung von Kochsalz in Wasser ist dort (siehe S. 291) so dargestellt, als ob man sich vorstellte, dass in dem festen Salze keine Ionen vorhanden seien. Allein diese Vorstellung ist durchaus nicht erforderlich, um die Tatsache zu beschreiben, dass das feste Salz nicht leitet. Vielmehr kann man auch in festen Stoffen ganz beträchtliche Ionenkonzentrationen annehmen, aber das Leitvermögen ist dadurch behindert, dass die Ionen durch den festen Aggregatzustand, z. B. durch den Zwang, welchen das Kristallgitter ausübt, in ihren Lagen fixiert sind, unbeweglich sind. Im folgenden wird sogleich gezeigt werden, dass diese Anschauungsweise bereits durch sehr viele Beobachtungen gestützt wird.

Bevor jedoch dieser Schluss gezogen wird, sei die Ansicht diskutiert, nach welcher in dem festen Zustand keine Ionen angenommen werden. Es wird sich aber sogleich zeigen, dass dieselbe nicht plausibel ist. Im Sinne derjenigen, welche die Existenz von Ionen im festen Zustande nicht gern a priori zugeben möchten, liegt es nämlich nahe, bei den reinen, homogenen Sub-

stanzen die Temperatur für die elektrolytische Dissociation verantwortlich zu machen. Wie aus den Zusammenstellungen über das Leitvermögen fester und geschmolzener Salze (siehe Teil II, S. 161) ersichtlich ist, wächst in der Tat das Leitvermögen durchwegs mit steigender Temperatur in ganz enormer Weise. Eines der besten Beispiele hierfür bietet sich in den Beobachtungsreihen über das Leitvermögen des reinen Zinkchlorids, welche von R. Lorenz und S. H. Schultze (siehe Teil II, S. 228) ausgeführt worden sind, weil dieselben sich über die ganze verfügbare Temperaturlage, nämlich von etwas unterhalb des Schmelzpunktes bis nahe an den Siedepunkt dieses Körpers erstrecken. Das Leitvermögen dieser Substanz, das im festen Zustande bei 225° nur etwa 0,000006 beträgt, steigt etwas über dem Schmelzpunkte bei 300° bis auf 0,00186, bei 400° beträgt es schon 0,026 und bei 700° ist es auf 0,46 gestiegen. Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei anderen festen und geschmolzenen Salzen durchwegs. Man könnte also annehmen, dass mit steigender Temperatur eine rapide Zunahme der elektrolytischen Dissociation eintritt, die sich schon beim Erwärmen des festen Körpers in schwachem Masse geltend macht. Natürlich lässt sich dagegen nichts Bestimmtes einwenden, solange der Dissociationsgrad in den Schmelzen nicht bestimmt ist. Allein es muss doch darauf aufmerksam gemacht werden, dass Untersuchungen über die Fluidität und die innere Reibung solcher Schmelzen vorliegen (siehe die Untersuchungen von Fousserau, Teil II, S. 201). Wenn sich dieselben auch nicht über sehr grosse Temperaturlagen erstrecken, so ergaben sie doch innerhalb der angewendeten Temperaturen einen auffälligen Parallelismus zwischen Leitvermögen und Fluidität. Diese Tatsachen sprechen schon sehr dagegen, dass es sich wesentlich um die Vermehrung des Dissociationsgrades bei steigender Temperatur in Schmelzflüssen handelt, und mehr dafür, dass die Änderung der inneren Reibung es ist, wodurch der Betrag des Leitvermögens so erheblich gesteigert wird. Ferner liegen auch beachtenswerte Beobachtungen über den Zusammenhang der Dichte der geschmolzenen Salze mit dem Leitvermögen vor (siehe die Untersuchungen von Poincaré in Teil II, S. 215). Diese Beziehungen sind so scharf ausgesprochene, dass sie zu einer interessanten mathematischen Formulierung führten, welche das Leitvermögen als eine Funktion der Temperatur zu berechnen gestattet. Auch dies weist die Tatsache der Zunahme des Leitvermögens mit der Temperatur mehr in die Gebiete der inneren Reibung, Ausdehnungskoëffizienten und Volumverhältnisse, als in diejenigen der Ionenkonzentrationen. Endlich lässt sich noch ein

Analogieschluss ausführen, der bei dem allgemeinen Parallelismus zwischen wässerigen Lösungen und geschmolzenen Salzen immerhin einige Berechtigung haben dürfte, wenn er auch durch nichts bewiesen ist. Auch bei den wässerigen Lösungen steigt ja bekanntlich das Leitvermögen mit der Temperatur an. Bei einem Teil derselben, freilich dem für die vorliegenden Betrachtungen weniger interessanten, nämlich den schwachen Elektrolyten, können wir bekanntlich die beiden Einflüsse, denen das Leitvermögen gehorcht, die Ionenkonzentration und die Beweglichkeit, ganz scharf auseinanderhalten, weil hier das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt, das dabei zur Anwendung kommt. Gerade hier wissen wir aber aus den schönen Untersuchungen von Euler („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 21, S. 256 [1896]), dass die Erhöhung des Leitvermögens ganz wesentlich mehr auf Kosten der mit der Temperatur zunehmenden Beweglichkeit der Ionen, als auf Kosten der Zunahme der Dissociation erfolgt. Zu ähnlichen Resultaten sind auch H. C. Jones und J. M. Douglas („Amer. Chem. Journ.", Bd. 26, S. 428 [1901]; „Chem. Centralbl." 1901, II, S. 1327), sowie ferner A. A. Noyes und W. D. Coolidge („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 46, S. 323 [1903]) für verschiedene starke Elektrolyte gelangt. In letzterer Arbeit ist Kalium- und Natriumchlorid untersucht und sogar eine Abnahme des Dissociationsgrades mit der Temperatur gefunden worden. Diese Fragen sind ja mit der Thermodynamik, speziell mit dem Le Chatelierschen Prinzip verknüpft, nach welchem die Zunahme oder Abnahme des Dissociationsgrades mit der Temperatur entsprechend einer positiven oder negativen Wärmetönung des Systems erfolgen muss. Hier handelt es sich aber um die Frage, welchem der beiden erwähnten Einflüsse auf das Leitvermögen der hauptsächlichste Anteil wohl zukommen dürfte. Aus dem vorstehenden ist nun wohl ersichtlich, dass alle Tatsachen und Beobachtungen mehr dagegen als für die Annahme sprechen, dass die Zunahme des Leitvermögens geschmolzener Salze mit der Temperatur wesentlich von einer gesteigerten Dissociation im Elektrolyten bedingt sei, vielmehr scheinen die Verhältnisse der Beweglichkeit die vorwiegende Rolle zu spielen.

Eine Ansicht, die sich konsequent und nach meiner Überzeugung widerspruchslos durchführen lässt, ist die folgende: **Sowohl im festen, wie im schmelzflüssigen Zustande ist elektrolytische Dissociation anzunehmen,** bei allen Substanzen, die durch Schmelzen oder durch Auflösung in einem Lösungsmittel zu Elektrolyten werden. Der Dissociationsgrad dieser Substanzen wird in allen Zuständen ungefähr von der gleichen Grössenordnung

sein. Die Schmelzung sowohl, wie die Auflösung bewirken im wesentlichen nichts anderes als eine Änderung der Ionenbeweglichkeit. Selbstverständlich gelangt das Ionen bildende Material, wenn es durch Schmelzung oder Auflösung aus dem unbeweglichen Zustand in den beweglichen gelangt, unter Umständen auch in Medien, deren Dielektrizitätskonstante gegenüber dem festen Zustand geändert ist, dieser Einfluss wird, ebenso wie die Veränderung der Temperatur, auf den Dissociationsgrad mitbestimmend wirken, doch scheinen diese Veränderungen gegenüber der grossen Veränderung in der Beweglichkeit im allgemeinen klein zu sein.

Was den Übergang aus dem festen in den schmelzflüssigen Zustand anbelangt, so ergibt sich aus dieser Anschauungsweise für die Theorie des Schmelzpunktes eine äusserst wichtige Konsequenz, auf welche hingewiesen sei. Hiernach müssen alle Schmelzpunkte reiner Substanzen, die im geschmolzenen Zustande zu Elektrolyten werden, erniedrigt sein. Die Schmelzpunkte, die wir bei solchen Substanzen beobachten, sind alles „scheinbare Schmelzpunkte“ im Gegensatze zu den „wahren Schmelzpunkten“, die man erhalten würde, wenn die betreffenden starren Körper nicht elektrolytisch dissociiert wären. Es werden hier bei der Durchführung dieser Anschauung ganz ähnliche Betrachtungen anzustellen sein, wie dieselben von F. W. Küster (F. W. Küster und R. Kremann „Zeitschr. f. anorgan. Chemie“, Bd. 41, S. 1 [1904]) gelegentlich der Untersuchung der Gefrierpunktslinien der Salpetersäure („Über die Abflachung der Maxima in der Kurve der Erstarrungstemperaturen“, l. c., S. 34) gemacht worden sind. Auch hier ist der Schmelzpunkt der betreffenden Verbindungen zwischen Salpetersäure und Wasser, deren Existenz sich dadurch kundgibt, dass die Gefrierkurve ein bestimmtes Maximum aufweist, dadurch erniedrigt, dass die Verbindung bereits teilweise in ihre Komponenten (in diesem Falle nichtelektrolytischer Natur) zerfallen ist. Die Kurve in der Gegend des Maximums erscheint daher abgeflacht. Mit Hilfe der beiden Äste auf beiden Seiten des Maximums, lässt sich unter Berücksichtigung, dass auch auf diesen Ästen bereits Gefrierpunkterniedrigungen aufgetreten sein müssen, das Maximum, das den „wahren“ Schmelzpunkt darstellt, durch eine geeignete Rechnungsweise extrapolieren.

Es soll nun in folgendem gezeigt werden, welche Gründe dafür sprechen, **schon in festem Zustande die Existenz der elektrolytischen Dissociation anzunehmen.** Zunächst ist zu bemerken, dass die meisten in Betracht kommenden festen Körper schon unterhalb ihres Schmelzpunktes zu elektrolytischen Leitern

werden. Ein Blick in das über das Leitvermögen zusammengestellte Beobachtungsmaterial (siehe Teil II, S. 175) zeigt dies sofort. Wir finden dort bereits die Frage aufgerollt, ob der Schmelzpunkt in der Kurve: Leitvermögen — Temperatur ein ausgezeichneter Punkt sei. Die Frage ist, wie erwähnt, teils bejahend, teils verneinend beantwortet worden. Bei vielen Salzen ist die Änderung des Leitvermögens beim Schmelzpunkt in der Tat eine gewaltig sprungweise, bei vielen anderen vollzieht sie sich aber sehr viel allmählicher. Trotzdem leiten alle Salze schon unterhalb des Schmelzpunktes, nur ist das Leitvermögen relativ gegen dasjenige über dem Schmelzpunkte von verschiedener Grössenordnung. Und darin dürfte wohl wesentlich der Grund liegen, weshalb manche Forscher geneigt waren, bei manchen Substanzen einen allmählichen Übergang anzunehmen. Zur Erklärung dieser Tatsachen bei vielen dieser Salze wurde der sogen. „wachsweiche" Zustand herangezogen. Derselbe soll sich vielfach vor Eintritt des Schmelzpunktes ausbilden, er soll einem amorphen Zustand ähnlich sein, und hierdurch soll der Übergang des Leitvermögens allmählich werden. Nach den neueren Anschauungen, wie dieselben besonders von Tammann („Kristallisieren und Schmelzen", ein Beitrag zur Lehre der Änderung des Aggregatzustandes. Leipzig. 1903) vertreten werden, müssen sich jedoch alle Eigenschaften der Körper beim Schmelzpunkte sprungweise ändern, und alle Eigenschaftskurven unter- und oberhalb des Schmelzpunktes müssen eine Unstetigkeit aufweisen. Dies gilt auch für das Leitvermögen. Diese Anschauungsweise postuliert jedoch keineswegs, dass das Leitvermögen unterhalb des Schmelzpunktes aufhören müsse, es genügt, dass die Änderung sprungweise unstetig erfolgt. Die Frage, ob der Schmelzpunkt in der Kurve Leitvermögen — Temperatur ein ausgezeichneter Punkt sei, ist somit eine solche, die sich nicht auf die Kurve selbst, sondern auf deren Differenzialquotienten bezieht, und sie ist demgemäss in dem Sinne zu beantworten, dass dies wohl der Fall sein muss, auch dann, wenn die Substanzen schon unterhalb des Schmelzpunktes merklich leiten. Tatsächlich ist nun ein Leitvermögen unterhalb des Schmelzpunktes bei allen Elektrolyten mit Sicherheit nachgewiesen, es folgt also daraus, dass Dissociation in Ionen unterhalb des Schmelzpunktes angenommen werden muss, und noch mehr: dass auch eine gewisse Ionenbeweglichkeit angenommen werden muss. Letztere aber ändert sich — wie begreiflich — beim Schmelzpunkte sprungweise. Das Auftreten erheblicher Leitvermögen beim Schmelzpunkt kann überhaupt gar nicht durch

eine Zunahme der Ionenkonzentration besonders bedingt sein. Da der Schmelzpunkt ein isothermer Vorgang ist, so fällt der Einfluss der Temperatur, der die elektrolytische Dissociation angeblich plötzlich hervorrufen soll, schon ohnehin ganz fort, das Auftreten eines jetzt plötzlich stärker erhöhten Leitvermögens kann nur in der Unstätigkeit der inneren Reibung an dieser Stelle liegen, wobei, wohlverstanden, nicht ausgeschlossen sein soll, dass eine eventuelle Änderung der Dielektrizitätskonstante und des Associationsfaktors in diese Sache etwas regulierend und modifizierend eingreifen kann.

Dass man nun in den festen Körpern Ionen annehmen muss, folgt dann schon überhaupt daraus, dass dieselben elektrolytisch leiten (siehe Teil II, S. 175). Da sich bei diesem Leitvermögen auch die Erscheinungen der Polarisation zeigen, so folgt, dass dasselbe in nichts als in der Grössenordnung von dem der geschmolzenen Salze sich unterscheidet. Aber auch die Erscheinungen der Wanderung der Ionen ist in festem Zustande beobachtet worden (siehe Teil II, S. 143). Von besonderer Wichtigkeit sind in dieser Beziehung die Versuche von O. Lehmann über die Wanderung der Ionen in einem festen, regulär kristallisierten Jodsilberkristall (siehe Teil II, S. 146), weil diese beweisen, dass die Ionenbeweglichkeit bei festen Körpern nicht etwa an den amorphen oder „wachsweichen" Zustand geknüpft ist, sondern ganz eigentlich an den festen Zustand, wie er im Kristall zu Tage tritt. Ferner sind die Versuche über die Wanderung der Ionen in erhitztem Glase von Warburg (siehe Teil II, S. 154) hierher gehörig. Diese beiden Forscher haben eines der bemerkenswertesten Resultate zu Tage gefördert, das wir wohl betreffs der Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissociation auf feste und geschmolzene Salze überhaupt besitzen, und sie befinden sich darin mit ihren an sehr verschiedenen Körpern (Glas und kristallisiertes Jodsilber) gefundenen Resultaten in einer höchst wichtigen Übereinstimmung. **Es zeigt sich nämlich, dass in beiden Fällen nur die Kationen wandern, während die Anionen festliegen.** Wir begegnen also im festen Zustande den Grenzwerten der Überführungszahlen. Die Summe der Überführungszahlen ist nach der Hittorfschen Definition bekanntlich gleich 1 gesetzt. In allen Lösungen, und wie die Untersuchungen von O. Lehmann an geschmolzenem Silberjodid zeigen (siehe Teil II, S. 150) und diejenige von R. Lorenz und Fausti an geschmolzenen Gemischen (siehe Teil II, S. 159) erreichen die Ionen, weil sie beide wandern, diesen Grenzwert

nicht, aber im festen Zustande ist die Überführungszahl des Anions, soweit die Dinge bekannt sind, gleich Null, und die des Kations gleich dem Grenzwerte eins.

Ein weiteres Resultat von grosser Tragweite folgt aus den Untersuchungen von Warburg und Tegetmeier über die Elektrolyse des Bergkristalles (siehe Teil II, S. 239). Dieser Körper leitet infolge seines Gehaltes an Natriumsilikat, und das Leitungsvermögen ist ein orientiertes, es befindet sich lediglich in der Hauptachse. Warburg und Tegetmeier haben nun nachgewiesen, dass dieses Leitvermögen nicht verschieden ist von demjenigen des von ihnen untersuchten Leitvermögens des Glases. Es ist ein elektrolytisches und vollzieht sich in der Weise, dass die Kationen wandern, die Anionen aber fixiert sind. Das Natriumsilikat, welches das Leitvermögen des Quarzes bedingt, ist aber in die Kristallstruktur des Quarzes eingelagert und an dem Aufbau des Quarzes beteiligt. Hieraus folgt nun unzweifelhaft, dass in der hier leitenden festen Substanz Ionen angenommen werden müssen, hingegen, dass die Beweglichkeit derselben nach den Kristallachsen (des Quarzes) orientiert ist. Denn es wäre doch wohl widersinnig, anzunehmen, dass ein und dieselbe Substanz in der Richtung der Hauptachse (des Quarzes) dissociiert, in den übrigen Richtungen aber nicht dissociiert sei. Hieraus folgt wohl unzweifelhaft, dass bei der Übertragung der Theorie der elektrolytischen Dissociation auf feste und geschmolzene Körper das Hauptgewicht auf die Erscheinungen der Ionenbeweglichkeit zu legen ist.

Nachdem in vorstehendem gezeigt ist, dass die Annahme, dass in allen Zuständen eines Elektrolyten (fest, geschmolzen, gelöst) eine nicht unbeträchtliche Ionenkonzentration vorhanden sei, weitaus allen übrigen Annahmen überlegen ist, sei nunmehr dazu übergegangen, die Versuche zu besprechen, welche ausgeführt worden sind, um eine Bestimmung der Ionenkonzentration zu erreichen. Bei Elektrolyten, welche den Strom leiten, indem sie sich in dem Medium eines den Strom nicht leitenden indifferenten Lösungsmittels befinden, ist diese Bestimmung bekanntlich sehr einfach, insofern nicht die noch nicht ganz aufgeklärten Störungen des Massenwirkungsgesetzes im Ionenfelde auftreten, die aber für die ungefähre Ermittelung des Dissociationsgrades nicht von Bedeutung sind. Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, dass man durch weiteren Zusatz an Lösungsmittel den leitenden Stoff verdünnt. Aus den sich dabei ergebenden Daten für das Leitvermögen lässt sich die Ionenkonzentration ermitteln. Etwas ähnliches

auszuführen, ist man bislang bei geschmolzenen und festen Elektrolyten nicht in der Lage. Zwar beobachtet man, wenn man zu einem geschmolzenen oder festen Elektrolyten einen anderen Stoff hinzufügt, Erscheinungen, welche qualitativ an diejenigen der Lösungen erinnern. Beispielsweise fand Nernst bei der Untersuchung über die Glühstäbchen der Nernstlampe das Leitvermögen durch Zusätze und in Mischungen verschiedener Oxyde erheblich erhöht (siehe Teil II, S. 173), so dass er solche Mischungen im Sinne van't Hoffs als feste Lösungen ansieht, bei denen sich von einem gewissen Verdünnungsgrade sprechen lässt, dessen Einfluss sich geltend macht. Bei geschmolzenen Elektrolyten kann man eine Erscheinung beobachten, die an die isotonischen Mischungen von Arrhenius erinnert. So fand Poincaré (siehe Teil II, S. 217) das Leitvermögen von Mischungen geschmolzener Salze aus demjenigen der Einzelleitvermögen der Komponenten berechenbar, unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte, bezw. Volumina. Trotz alledem bietet die Bestimmung der Ionenkonzentration aus dem Leitvermögen in festen und geschmolzenen Salzen deshalb Schwierigkeiten, weil behufs Verdünnung hinzugefügte Stoffe nicht genügend indifferend, d. h. nicht genügende Nichtleiter sind, und sich somit starke Verdünnungen eines Leiters allein nicht willkürlich nach Belieben herstellen lassen. Die Grössenordnungen der Leitvermögen der zu mischenden Stoffe sind meist nicht verschieden genug. Aus diesen Gründen haben sich die Bestimmungen des Leitvermögens geschmolzener und fester Körper bisher nicht von gleicher Fruchtbarkeit für die Anwendung der Ionentheorie auf diese erwiesen, wie dies bei wässerigen Lösungen der Fall ist. Glückliche Gedanken und Griffe in dieser Hinsicht wären gar nicht ausgeschlossen, sie werden im Gegenteil sich vielleicht finden.

Nun bietet aber die Theorie der elektrolytischen Dissociation noch andere Mittel, um Ionenkonzentrationen zu bestimmen. Diese liegen auf dem Gebiete der elektromotorischen Kräfte.

Ein erster, sehr unvollständiger Versuch in dieser Beziehung rührt von R. Lorenz („Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 19, S. 283 [1899]) her. Er versuchte, aus den Polarisationsmessungen, die er in Gemeinschaft mit V. Czepinski (siehe Teil III, S. 11) ausgeführt hatte, mit Hilfe der nach der Gleichung von Gibbs-Helmholtz sich hieraus berechnenden Wärmetönungen und der Gleichung von van't Hoff das Verhältnis der Gleichgewichtskoëffizienten der in Betracht kommenden Reaktionen zu berechnen. Die Reaktion, um die es sich bei einer elektromotorischen Kraft

dieser Art handelt, besteht in der Vereinigung von Metall und Halogen zu Metallhalogenid, z. B. nach der Gleichung:

$$Pb + Cl_2 = PbCl_2.$$

Wenn sich in dieser Gleichung der Umsatz von links nach rechts vollzieht, so lautet die Gleichung der Reaktionsisotherme

$$A = RT \ln \frac{C_1 C_2}{C} + RT \ln \frac{c}{c_1 c_2},$$

in der C_1, C_2, C_3 die Konzentrationen der Stoffe in reagierendem Zustande, und c_1, c_2, c_3 diejenigen im Gleichgewicht, und A die freie Energie bedeuten. Für den Gleichgewichtszustand gilt:

$$\frac{c}{c_1 c} = K,$$

und für die Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{R T^2}.$$

Hieraus lässt sich $\ln \frac{K_2}{K_1}$ durch Integration finden, wo K_2 und K_1 die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedener Temperatur bedeuten. Diese selbst sind aus diesen Formeln nicht berechenbar, es lässt sich unter diesen Umständen lediglich deren Verhältnis entnehmen. Eine derartige Berechnung für das ganze und halbe Temperaturintervall der damals vorliegenden Bestimmungen führte z. B. auf folgende Zahlen:

Zinkchlorid: $K_{428} : K_{588} = 10^{5,52}$; $K_{428} : K_{508} = 10^{3,0}$,
Bleichlorid: $K_{466} : K_{666} = 10^{5,19}$; $K_{466} : K_{566} = 10^{2,9}$,
Silberchlorid: $K_{480} : K_{680} = 10^{1,56}$; $K_{480} : K_{580} = 10^{0,87}$.

Wie man sieht, ist stets das Verhältnis der Dissociationskonstanten im ganzen Temperaturintervall grösser, als dasjenige im halben, also

$$\frac{(K_2 : K_1)_{t_1}}{(K_2 : K_1)_{t_3}} > \frac{(K_2 : K_1)_{t_1}}{(K_2 : K_1)_{t_2}}.$$

Mithin ist: $K_{t_3} < K_{t_2}$. Hieraus kann man natürlich nichts weiter schliessen, als dass sich der Gleichgewichtszustand mit steigender Temperatur in der Richtung obiger Gleichung von rechts nach links, also vom entstehenden Stoffe zu den reagierenden Bestandteilen verschiebt, ein Resultat, das man schon aus der Abnahme der freien Energie bei diesen Systemen schliessen kann, und das über die Ionenkonzentrationen selbst nichts Bestimmtes aussagt. Bei Wiederholung dieser Rechnungen würde es zweckmässig sein, die neueren und besseren Daten über die freie Energie solcher Systeme (siehe Teil III, S. 176) zu Grunde zu legen.

Ein erster Versuch, die Ionenkonzentration eines geschmolzenen Elektrolyten selbst zu berechnen, rührt von R. Abegg („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 5, S. 353 [1899]) her. Er ist ausgeführt unter dem Vorbehalt, dass die Zersetzungsspannung eines sich abscheidenden Ions vom Lösungsmittel unabhängig sei, da man ohne diese Annahme eine solche Schätzung in diesem Falle natürlich nicht machen kann. Unter der Annahme, dass die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Silberchlorids 0,7 Volt betrage (siehe hierüber Teil III, S. 208 und 248), wird diese Schätzung folgendermassen durchgeführt. Nach Nernst berechnet sich die Zersetzungsspannung einer wässerigen Lösung von Silberchlorid, in welcher dieses Salz in normaler Lösung vorhanden wäre, zu etwa 0,5 Volt. Berechnet man nun hieraus die Konzentration der Silber- und Chlorionen, welche vorhanden wäre, wenn die Zersetzungsspannung 0,7 Volt betragen würde, so ergibt sich, da für die Verminderung der Konzentration jedes Ions um eine Zehnerpotenz die Zersetzungsspannung bei gewöhnlicher Temperatur um 0,058 Volt steigt, für die Differenz von etwa 0,2 Volt die Konzentration zu etwa $^1/_{100}$fach normal. Dieses wäre also hiernach die ungefähre Grössenordnung der Ionenkonzentration in geschmolzenem Silberchlorid.

Eine Berechnung in ähnlichem Sinne wurde dann von R. Lorenz („Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 22, S. 241 [1899]) im Anschluss an dessen in Gemeinschaft mit O. H. Weber durchgeführten Untersuchungen über die freie Energie an Systemen mit geschmolzenen Salzen (siehe Teil III, S. 195) für das Bleichlorid durchgeführt. Sie ist immerhin insofern exakter, als hierbei die elektromotorische Kraft der Bleichloridkette mit Hilfe der gefundenen Daten über deren Temperaturkoëffizient vor der Umrechnung auf Konzentration auf gewöhnliche Temperatur extrapoliert wurde, beruht aber dann bei dem Vergleich mit den wässerigen Lösungen auf denselben Voraussetzungen, wie die Rechnung von Abegg. Die Extrapolation der bei höheren Temperaturen bestimmten elektromotorischen Kräfte des Systems auf gewöhnliche Temperatur erfolgte auf Grund des von R. Lorenz abgeleiteten Satzes über den Verlauf der spezifischen Wärmen bei diesen Systemen (siehe Teil III, S. 187). Es wird zu diesem Zwecke unter Zugrundelegung dieses Satzes (mangels genauer Daten über die spezifischen Wärmen) mit Hilfe der allgemeinen thermodynamischen Formel für die Änderung der Gesamtenergie mit der Temperatur (siehe Teil III, S. 184) und mit Hilfe der Temperaturkoëffizienten der freien Energie die elektromotorische Kraft ermittelt.

Gegeben ist das System:

| Blei geschmolzen | Bleichlorid geschmolzen | Chlor gasförmig | } Von 956° bis 506°.

In diesem sind die eben genannten Grössen beobachtet. Die Werte, die einem konstanten Temperaturkoëffizienten entsprechen, beginnen erst bei 890°, hier ist:

$$E_{890} = 1{,}0604 \text{ Volt}; \quad E_{506} = \mathbf{1{,}2818} \text{ Volt.}$$

Das nächst niedrige System ist:

| Blei geschmolzen | Bleichlorid fest | Chlor gasförmig | } Von 506° bis 326°.

Der Temperaturkoëffizient wurde zu $-0{,}0007404$ gefunden, also ist:

$$E_{326} = E_{506} + 0{,}0007404\,(506 - 326) = 1{,}2818 + 0{,}1333$$
$$= \mathbf{1{,}4151} \text{ Volt.}$$

Das folgende System ist:

| Blei fest | Bleichlorid fest | Chlor gasförmig | } Von 326° bis $-33°$.

Der Temperaturkoëffizient dieses Systems steht mit dem vorigen in der Beziehung:

$$\frac{dE_1}{dT} - \frac{dE_2}{dT} = \frac{S_{Pb}}{T \cdot n \cdot F},$$

worin S_{Pb} die Schmelzwärme des Bleis bedeutet.

Da die Schmelzwärme von Blei nur 1161 cal. beträgt, wird der Temperaturkoëffizient so gut wie nicht geändert, er würde rechnerisch $-0{,}00078$ betragen. Also ist:

$$E_{18} = E_{326} + 0{,}00078\,(326 - 18) = 1{,}4151 + 0{,}2402$$
$$= \mathbf{1{,}6553} \text{ Volt.}$$

Hiernach würde also das Element

Blei, fest | Bleichlorid, fest | Chlor, gasförmig . . . . . 18°

unter der Voraussetzung, dass stets die Summe der Atomwärmen gleich genau der Molekularwärme ist (siehe oben), bei gewöhnlicher Temperatur die elektromotorische Kraft von etwa 1,65 Volt besitzen. Der Potentialsprung von Blei gegen eine äquivalent normale Lösung von Blei-Ionen beträgt: $Pb \mid Pb^{\cdot\cdot} = +0{,}17$
derjenige von Chlor: $Cl_2 \mid Cl^{\cdot} = -1{,}31$ } $[H_2 \mid H^{\cdot} = 0]$.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette würde also 1,48 Volt betragen, wenn die Bleichloridlösung normal ist. Die soeben extrapolierte Kette für die Lösung der Blei-Ionen und Chlorionen in festem Bleichlorid bei gewöhnlicher Temperatur hat eine grössere elektromotorische Kraft, die Ionenkonzentration in dieser Kette muss

also kleiner sein. Eine Verminderung der Konzentration der Blei-Ionen um eine Zehnerpotenz erhöht das Bleipotential bei 18° um $\frac{0{,}058}{2}$, da das Blei zweiwertig ist. Ebenso wird gleichzeitig das Chlorpotential um 0,058 erhöht, wenn die Konzentration um eine Zehnerpotenz sinkt. Mithin wird insgesamt bei Verminderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz die elektromotorische Kraft der Kette steigen um: $\frac{0{,}058}{2} + 0{,}058 = \frac{3}{2} \cdot 0{,}058 = 0{,}087$.

Da nun die Differenz dieser beiden Ketten: 1,65 — 1,48 = 0,17 Volt ist, so ergäbe sich hieraus die Konzentration der Bleichloridionen in festem Bleichlorid zu etwa $^1/_{100}$ fach normal, wenn dieselben Dissociationsbedingungen, wie im Wasser, Geltung haben würden. R. Lorenz macht nach dieser Berechnung noch auf den sehr bemerkenswerten Umstand aufmerksam, dass diese Zahl gerade der Löslichkeit von Bleichlorid in Wasser entspricht, das bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung liefert, die etwa $5 \cdot 10^{-2}$ fach normal ist. Bodländer berechnete aus dieser Löslichkeit eine Zersetzungsspannung für Bleichlorid von 1,59 Volt. Der hier extrapolierte Wert liegt diesem Werte sehr nahe. Überlegt man sich, welchen Einfluss es auf die Grösse dieser Zahl haben würde, wenn die hier für die Extrapolation gemachte Annahme, dass die Summe der Atomwärmen stets genau gleich der Molekularwärme sei, nicht zutreffend ist, was ja wahrscheinlich, dann findet man, dass der Wert erniedrigt sein würde, also dass er durch die Extrapolation wahrscheinlich etwas zu gross herausgekommen ist. In diesem Falle würde sich der so erhaltene Wert dem Werte, den Bodländer aus der Löslichkeit für die Zersetzungsspannung berechnet, noch mehr nähern. Da nun die Bodländersche Theorie des Zusammenhanges der Löslichkeit mit der Zersetzungsspannung bei ihrer Konzeption von der bemerkenswerten Annahme ausgegangen ist, dass die Ionen den in erster Linie löslichen Stoff darstellen, so könnte man hieraus die Folgerung ziehen, dass das Wasser aus dem festen Bleichlorid, wenn es sich damit in Berührung befindet, gerade so viele Ionen durch den Lösevorgang zu extrahieren vermag, als gerade in festem Stoffe vorhanden sind.

Ein weiteres Mittel zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen bietet die Theorie der elektrolytischen Dissociation in Gestalt der Formel von Nernst über Konzentrationsketten.

Diesen Ideengang verfolgte T. W. Richards in Gemeinschaft mit C. M. Gordon durch Bestimmung von Konzentrationsketten zwischen Lösungen von Silbernitrat und Kaliumnitrat von verschiedenem

Gehalte in geschmolzenem Zustande (siehe Teil III, S. 125). Schaltet man sehr verdünnte derartige Lösungen von verschiedenem Gehalte, deren Konzentration aus den spezifischen Volumina bestimmt worden ist, zu einer Kette gegeneinander, so findet man die elektromotorische Kraft derselben in Übereinstimmung mit der Formel von Nernst. Sobald jedoch die Lösungen konzentrierter werden, weichen die tatsächlich erhaltenen Werte von den nach der Formel von Nernst berechneten ab (siehe die Zahlenangaben S. 128). Unter der Annahme, dass wahrscheinlich die Abweichungen von den berechneten Werten von einer unvollständigen Dissociation herrühren, und unter der weiteren Annahme, dass diejenigen dieser Lösungen, bei welchen die Formel von Nernst noch gilt, vollständig dissociiert seien, berechneten Richards und Gordon aus den Abweichungen den Dissociationsgrad für die 50prozentige Lösung und für das reine Silbernitrat (100 Prozent).

Sie fanden hierbei folgende Werte:

Prozent $AgNO_3$	$\log\frac{C_2}{C_1}$ beob.	$\log\frac{C_2}{C_1}$ berech.	Dissociationsgrad	Temperatur
50	2,8508	2,6912	0,69	236°
100	3,3172	3,0784	0,58	

Von den ganz gleichen Gesichtspunkten gingen R. Lorenz und R. Suchy für die Berechnung des Dissociationsgrades von geschmolzenem Silberchlorid im Anschluss an ihre Untersuchungen über pyrochemische Danielketten aus (siehe Teil III, S. 114). Dieselben hatten die Konzentrationsketten nicht direkt gemessen, sondern die Lösungen verschiedener Konzentrationen von Silberchlorid in Kaliumchlorid wurden jeweils gegen eine Elektrode von geschmolzenem Blei in Bleichlorid geschaltet. Aus der Differenz dieser so erhaltenen Ketten erhält man (unter Vernachlässigung der Berührungspotentiale) die Konzentrationsketten, die man anderseits aus der Formel von Nernst berechnen kann.

Die folgende Zusammenstellung gibt ε (berechnet) und ε (beobachtet) für verschiedene Temperaturen.

Temp.	ε (berechnet)	ε (beobachtet)	Δ
530°	0,276	0,192	0,083
600°	0,300	0,214	0,086
640°	0,314	0,227	0,087

Die Differenzen Δ sind zu gross, um Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden zu können, betragen sie doch beinahe ein Drittel der berechneten Werte. Man könnte sich als ihre Ursache

Flüssigkeitsketten zwischen Chlorblei und Chlorsilberlösung vorstellen, doch kann die Differenz zweier solcher annähernd gleicher Ketten (und nur diese kämen hier in Betracht) keine so hohen Werte annehmen. Berechnet man umgekehrt aus den ε beob. mit Hilfe der Formel von Nernst die Konzentration C_2, so ergibt sich, wenn man in der 0,035-normalen Lösung das Silberchlorid als vollständig dissociiert annimmt, für die Ionenkonzentration der 1,858-normalen Lösung

$C = 0{,}55$ bei 530^0
$0{,}59$ „ 600^0
$0{,}62$ „ 640^0

woraus sich der Dissociationsgrad zu

$$\alpha = \frac{0{,}59}{1{,}858} = 33 \text{ Prozent bei } 600^0$$

ergibt.

Dieselben Rechnungen lassen sich nun ausführen durch Vergleichung der Kette mit reinem Silberchlorid mit jener, welche die 0,035-normale Lösung enthält. Man erhält dann

$C = 5{,}76$ bei 520^0
$7{,}47$ „ 580^0
$9{,}5$ „ 640^0.

Das geschmolzene Silberchlorid hat das spezifische Gewicht 4,835, seine Konzentration beträgt daher 33,6; der Dissociationsgrad von geschmolzenem Silberchlorid ist daher

$$\alpha = \frac{5{,}76}{33{,}6} \text{ bis } \alpha = \frac{9{,}5}{33{,}6} \text{ oder 17 bis 28 Prozent.}$$

Er wird noch grösser werden bei noch höherer Temperatur, wie dieselbe Rechnung, bei der die Werte für die Kette mit verdünntem Silberchlorid bis 730^0 extrapoliert wurden, angibt. Man erhält so

für reines $AgCl$ bei 730^0 $\alpha = 60$ Prozent.
und für 1,858-normales $AgCl$ „ 730^0 $\alpha = 40$ „

Wie ersichtlich, kommen Lorenz und Suchy bei diesen Untersuchungen zu einem Resultat, welches demjenigen von Richards und Gordon ganz konform zu sein scheint, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Dissociation von geschmolzenem
$AgNO_3$ bei 236^0 nach Richards und Gordon . . . 58 Prozent
$AgCl$ „ 730^0 „ Lorenz und Suchy . . . . 60 „

Trotzdem darf von einer sicheren Bestimmung des Dissociationsgrades eines geschmolzenen Salzes durch diese Methoden bisher noch nicht gesprochen werden, wie sich aus folgendem ergibt.

Gegen Berechnungen des Dissociationsgrades von geschmolzenen Salzen, aus den Abweichungen von der Nernstschen Formel, hat Bodländer („Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 32, S. 235 [1902]) verschiedene Einwände erhoben. Insbesondere ist seiner Ansicht nach die hierbei notwendige Voraussetzung nicht erfüllt, dass die Lösungsdrucke der in Betracht kommenden Silberelektroden von dem Lösungsmittel unabhängig sind. Die verschiedenen Lösungen von verschiedener Konzentration repräsentieren nach Bodländer jeweils auch verschiedene Lösungsmittel. R. Lorenz („Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 32, S. 238 [1902]) widerspricht jedoch diesem Einwande, indem er der Ansicht ist, dass der Einfluss der Änderung des Lösungsmittels in Rücksicht auf einen Einfluss auf den Lösungsdruck nicht überschätzt werden solle. Nach Ansicht von R. Lorenz dürften die elektrolytischen Lösungsdrucke in Mischungen von Silberchlorid und Kaliumchlorid im allgemeinen kaum so sehr voneinander verschieden sein, als dass man nicht auf diese Weise die Formel von Nernst zu einer **Schätzung** des Dissociationsgrades heranziehen sollte. Eine sehr wichtige Stütze für diese Ansicht von R. Lorenz über die Kleinheit dieses Einflusses auf den Lösungsdruck bei geringen Veränderungen des geschmolzenen Mediums ergibt sich aus Messungen, welche R. Lorenz und A. Appelberg (siehe Teil II, S. 128) angestellt haben. Dieselben fanden die elektromotorische Kraft der Polarisation in Mischungen von Bleichlorid mit Alkalichlorid nicht verschieden von reinem Bleichlorid.

Die elektromotorische Kraft der Kette Blei, geschmolzen | reines Bleichlorid, geschmolzen | Chlor ist nicht wesentlich verschieden von der Kette Blei, geschmolzen | Mischung von Bleichlorid und Kaliumchlorid, geschmolzen | Chlor, auch wenn nur wenig Bleichlorid in der Mischung vorhanden ist. Natürlich könnte man dagegen noch einwenden, dass in letzterem Falle auch der Lösungsdruck des Chlors beeinflusst sei, da aber geschmolzenes Blei und gasförmiges Chlor ihrer Natur nach doch recht verschiedene Körper sind, ist es doch unwahrscheinlich, dass der Lösungsdruck beider sich gerade in dem Sinne ändern sollte, dass die elektromotorische Kraft der Kette wieder gerade dieselbe wird. Immerhin würden genaue Messungen in dieser Hinsicht sehr aufklärend wirken können.

Aber auch, wenn man den Bodländerschen Einwand (der doch übrigens für die wässerigen Lösungen gegen die Theorie der Konzentrationsketten ebenfalls gelten müsste) als unerheblich betrachtet, so ist dennoch gegen die Beobachtungsweise des Dissociationsgrades von geschmolzenen Salzen aus den Konzentrationsketten von

Th. W. Richards und Gordon, sowie R. Lorenz und Suchy, ein Einwand zu erheben, der in folgendem gemacht werden soll.

R. Lorenz führte in Gemeinschaft mit P. Rieder eine umfassende Untersuchung über Chlorsilberkonzentrationsketten aus, die leider aus äusseren Gründen bisher immer noch unpubliziert ist. Diese Arbeit wurde in ganz ähnlicher Weise durchgeführt, wie diejenige von Richards und Gordon. Als Lösungsmittel kam das leicht schmelzende Gemisch von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid in Anwendung. Auch Mischungen von Lithiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumchlorid, oder solche von Kaliumchlorid und Natriumchlorid kamen in Verwendung. Es zeigte sich, dass die erhaltenen Werte für diese Ketten sehr von der Sorgfalt abhängig waren, mit der das Lösungsmittel vorbereitet war. Jede Spur von Wasser muss ausgeschlossen werden, wie dies bei Beobachtungen mit geschmolzenen Salzen sehr häufig als sehr wesentliches Moment (siehe z. B. Teil I, S. 134) erscheint. Es zeigte sich nun als Resultat dieser Untersuchung, dass man bei sehr sorgfältigem Fortschreiten auf die höheren Konzentrationen eine so weit fortdauernde Übereinstimmung mit der Formel von Nernst erhält, wie solche bei wässerigen Lösungen in das Bereich der Unmöglichkeit gehören würde. Eine ein- bis zweifach normale geschmolzene Lösung von Chlorsilber in Alkalichloriden müsste hiernach noch immer als vollständig dissociiert angesehen werden.

Hierdurch aufmerksam gemacht, sei hier Veranlassung genommen, folgende Betrachtung anzustellen, aus der sich leider die Hoffnungslosigkeit ergibt, auf diesem Wege in so einfacher Weise zu dem gewünschten Ziele zu kommen. Nach dieser Betrachtung sind nämlich geschmolzene Konzentrationsketten innerhalb sehr grosser Grenzen in ihrer elektromotorischen Kraft gar nicht von der Ionenkonzentration, sondern von der Gesamtkonzentration des Metallsalzes abhängig. Hierdurch erklärt sich dann, warum die berechneten und gefundenen Werte dieser Konzentrationsketten über so grosse Konzentrationsintervalle miteinander übereinstimmen, obwohl bei der Berechnung mittels der Formel von Nernst Gesamtkonzentrationen statt Ionenkonzentrationen eingesetzt werden. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, dass das Lösungsmittel bei den geschmolzenen Salzen nicht indifferent ist, sondern selbst dissociiert ist, und also in dieser Beziehung keine Analogie mit dem Wasser, mit welchem wir die verschiedenen Verdünnungen wässeriger Lösungen herstellen, aufweist. Denkt man sich z. B. eine Lösung von Silberchlorid in Kaliumchlorid hergestellt, so ergeben sich unter Berücksichtigung, dass in einer

solchen Lösung nicht nur das Silberchlorid, sondern auch das Kaliumchlorid dissociiert sein wird, folgende Beziehungen, bei denen die eingeklammerten Werte Konzentrationen bedeuten sollen. Die Silber-Ionenkonzentration ist gegeben durch

$$[Ag^{\cdot}]\,[Cl^{\prime}] = [Ag\,Cl]\cdot k_1.$$

Anderseits wird Kaliumchlorid ebenfalls dem Massenwirkungsgesetz gehorchen, sofern überhaupt eine Anwendung dieser Gesetze auf solche Schmelzen stattfinden darf. Es wird sein:

$$[K^{\cdot}]\cdot[Cl^{\prime}] = [K\,Cl]\cdot k_2.$$

Durch Kombination beider Gleichungen erhalten wir für die Konzentration der Silberionen in der Schmelze:

$$[Ag^{\cdot}] = \frac{k_1}{k_2}\cdot\frac{[K^{\cdot}]}{[K\,Cl]}\cdot[Ag\,Cl].$$

Sofern wir nun diese Gleichung des weiteren schreiben dürfen

$$[Ag^{\cdot}] = \text{konst.}\ [Ag\,Cl]$$

wird die Silberionkonzentration der Gesamtkonzentration an Silberchlorid in der Schmelze proportional sein und keine Abweichung der Formel von Nernst bei den Konzentrationsketten stattfinden. Erst wenn diese letztere Gleichung nicht mehr gilt und sich die beiden Körper in ihrer Ionenkonzentration zu beeinflussen beginnen, wird eine Abweichung von der Formel von Nernst eintreten, aber man ist nicht im stande, daraus die Ionenkonzentrationen zu berechnen, weil die Grundlage hierzu, nämlich die Kenntnis derjenigen Lösung fehlt, welche als vollständig dissociiert angesehen werden darf.

Aus den vorstehenden Betrachtungen folgt, dass man für die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissociation auf feste und geschmolzene Elektrolyte eines erfolgreichen quantitativen Schrittes entbehrt. Von den beiden Methoden, welche man versuchsweise hierzu angewendet hat: Bestimmung der Ionenkonzentration durch Messung von elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten und Bestimmung von Ionenkonzentrationen aus elektromotorischen Kräften durch Vergleich mit wässerigen Lösungen, in denen die gleichen elektromotorischen Kräfte wirksam werden, ist die erstere bisher nicht brauchbar, die letztere hat wenigstens die Kühnheit eines gewaltsamen Analogieschlusses für sich.

Hingegen dürften, wie aus dem vorstehenden Schlusskapitel dieses Werkes hervorgeht, in qualitativer Hinsicht für die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissociation auf feste und geschmolzene Salze eine Reihe überzeugender und festliegender Gesichtspunkte gewonnen sein.

Autoren-Register.

Ein Stern (*) hinter der Seitenzahl bedeutet, dass an dieser Stelle mit dem Autornamen gleichzeitig ein Literaturnachweis verbunden ist.

Abegg 292 (*). 293. 294. 295. 304.
Alexander 45 (*).
Andrews, Th. 130 (*). 131. 132. 133. 136 (*). 179 (*).
Appelberg siehe Lorenz.
Arrhenius 106 (*). 293. 302.
Auerbach, siehe Lorenz.
Ayrton, W. E. 6 (*).

Barus 227.
Becquerel, A. C. 94 (*). 147 (*).
— E. 190.
— H. 130.
Beetz 3 (*). 94 (*). 95.
Bellati und Romanese 220.
Berthelot 211. 214. 218. 220. 244 (*).
Bodländer 125 (*). 168 (*). 306. 309 (*).
Bose 233 (*). 252 (*). 254 (*). 255. 256.
Bose, siehe Nernst.
Bosscha 180 (*).
Brard 148 (*). 149 (*).
Braun, F. 5 (*). 6 (*). 34. 95 (*). 96. 97. 98. 180 (*). 181 (*). 266 (*).
Brode, J., siehe Le Blanc.
Brooks 150 (*).
Bruner, L., siehe Haber.
Buff 2 (*). 3. 9. 92. 93 (*). 94. 132 (*).
Bugarsky, siehe Nernst.
Buscemi 125 (*). 137 (*).
Byrnes, E. A. 163 (*). 164.

Carnelley 27.
Chaperon 133 (*).
Clark 72.
Clausius 227.
Conradty 12. 115.
Coolidge, W. D., siehe Noyes, A. A.
Crova 33 (*).
Czapski 181 (*). 192.
Czepinski, siehe Lorenz.

Davy 92 (*).
d'Arsonval 72. 251.
Douglas, J. M., siehe Jones, H. C.
Drude 294.
Dubois-Reymond 34.
Dulong und Petit 191.

Edelmann, M. Ph. 15. 72. 199.
Ehrhardt 205 (*). 207. 208. 214.
Euler 297 (*).
Exner, Fr. 6 (*). 46 (*). 96. 266 (*).

Faraday 11. 32. 33. 46. 47. 48. 52. 53. 55. 57. 58. 59. 73. 75. 92 (*). 93. 130. 166. 183. 195. 239 (*). 240. 241. 242 (*). 243. 245. 249. 259. 261. 262. 263. 264. 265. 268. 275. 289.
Fabigni und Farkas 150 (*).
Farkas, siehe Fabigni.
Fausti, siehe Lorenz.
Favre 190.
— und Silbermann 180.
Fletscher 78.
Foussereau 296 (*).

Garrard, C. C. 211 (*). 215. 216. 217. 221. 223. 249 (*). 252. 253. 254. 255. 257. 258. 259 (*). 260 (*). 261. 263. 264. 265. 266. 267. 268 (*). 269. 270. 276.
Gibbs, W. 180. 181 (*).
Gibbs-Helmholtz 8. 11. 32. 47. 104. 181. 182. 185. 189. 190. 192. 193. 203. 225. 226. 235. 253. 257. 258. 259. 267. 302.

Gladstone und Tribe 133 (*).
Glaser 252 (*).
— siehe Nernst.
Gockel, A. 33 (*). 34. 35. 36. 37. 38. 40. 44. 45. 61. 65. 66. 71. 181 (*). 192. 263. 264.
Gordon, siehe Richards.
Gore 147 (*). 192 (*).
Gouy 88 (*).
Gross, Th. 6 (*). 45 (*).
Grove 232.
Guldberg-Waage 293.
Guntz 230 (*).

Haagn, siehe Nernst.
Haber 169 (*). 235 (*).
— und Bruner 168 (*). 170. 171. 173. 174. 175. 231 (*). 232. 233. 234.
— und Tolloczko 228 (*). 230. 231. 234.
Hankel 99. 133 (*).
Helmholtz 87. 88. 136. 179 (*). 181 (*). 182. 190. 244 (*).
— siehe auch Gibbs-Helmholtz.
Henry 66.
Heräus, W. C. 13.
Hittorf 2 (*).
Hulin 45 (*).
Hunter 66 (*).

Jablochkoff 148 (*).
Jacques 150 (*). 165.
Jahn 33 (*). 37. 181 (*). 192.
Jones, H. C., und J. M. Douglas 297 (*).
Joule 179 (*).

Keiser und Schmidt 13. 155.
Kirchhoff 235.
Kohlrausch, F. 35.
— W. 7 (*). 251. 269.
Kopp, siehe Naumann.
Korda 150 (*).
Küster, F. W. 260 (*). 298 (*).

Le Blanc 34 (*). 244 (*).
— und J. Brode 232. 284 (*). 285. 286. 287 (*). 288 (*).
Le Chatelier 13. 145. 297.
Lehmann, O. 300 (*).
Le Reux 132 (*).
Le Verrier 185. 214.
Liebenow und Strasser 154 (*). 157. 160. 161. 162. 164. 165 166. 167. 168. 171.
Lippmann 87 (*). 88. 90. 134. 190 (*). 191. 228.
Lorenz 11. 35. 40. 45. 46 (*). 54 (*). 58 (*). 64. 67 (*). 72. 74 (*). 106. 108 (*). 125 (*) 165 (*). 166 (*). 168. 171. 182. 186 (*). 188. 189 (*). 195. 199. 212 (*). 215. 245 (*). 246 (*). 258 (*). 259. 260 (*). 262 (*). 266. 267 (*). 276 (*) 287 (*). 302 (*). 304 (*). 309 (*).
— und Appelberg 264 (*). 265 277 (*). 309 (*).
— und Auerbach 61 (*). 62. 66 (*). 70. 73. 75.
— und Czepinski 11 (*). 32. 35. 36. 45 (*). 46. 59. 60. 106 (*). 107. 108 (*). 195. 196. 205. 208. 211. 217 (*). 219 (*). 220 (*). 223. 261. 266 (*). 302 (*).
— und Fausti 300 (*).
— und Helfenstein 59. 115. 262. 264.
— und Reinders 138 (*).
— und Rieder 310.
— und Sacher 66 (*). 67. 70. 73. 75. 77 (*). 79. 83. 161 (*). 162. 164. 232. 267 (*). 270. 278 (*). 281. 282. 286. 287
— und H. S. Schultze 122. 296 (*).
— und Suchy 108 (*). 114 (*). 125. 128. 129. 190. 211 (*). 212. 215. 217. 307 (*). 308.
— und O. H. Weber 46 (*). 59. 72 (*). 83 (*). 108 (*). 110 (*). 111. 114. 195 (*). 196. 205. 209 (*). 214. 215. 217. 218 (*). 225 (*). 261. 262. 304 (*).
Luggin 86 (*). 87. 88. 89. 90. 91.

Merck 139.
Meyer, Lothar 35. 250 (*).
— Robert 176 (*). 177. 178. 179.
— Viktor 20.
Miller, L., siehe Ostwald.
Moittessier 250.
Müller-Uri 35.

Naumann-Kopp 187.
Negbauer, siehe Wiedemann.

Nernst 50. 128. 129. 142. 238. 244 (*). 245. 293 (*). 302 (*). 304. 307. 308. 310. 311.
— und Bose 244 (*).
— und Bugarsky 181 (*).
— und Glaser 244 (*). 280. 282.
— und Haagn 255 (*).
Noyes, A. A., und Coolidge, W. D. 297 (*).

Oberbeck 33 (*). 34 (*). 53.
Ohm 1. 236.
Ostwald 34. 87 (*). 181 (*). 297.
— und Miller, L. 182 (*). 192 (*) 193. 195. 196.

Pauli 169.
Paschen 87 (*).
Petit, siehe Dulong.
Peltier 136.
Person 191 (*).
Pionchon 205 (*).
Planck 33. 34. 37. 183 (*).
Poggendorff 33. 128. 134.
Poincaré, L. 8 (*). 11. 46. 127. 134 (*). 135. 136. 137. 181 (*). 190 (*). 191. 192. 296 (*). 302 (*).

Ramsay und Shields 294.
Raoult 180 (*). 181. 190.
Reed, C. J. 151 (*). 152. 153.
Regnault 185. 192 (*) 218.
Reinders, siehe Lorenz 138.
Richards, T. W., und Gordon, C. M. 125 (*). 128. 306 (*). 307. 308. 310.
Rieder, P., siehe Lorenz.
Ritter 92.
Romanese, siehe Bellati.
Romanoff, siehe Spring.
Roozeboom 139 (*).

Sacher, siehe Lorenz.
Schrader 92 (*).
Schuchardt 205.
Schultze, H. S., siehe Lorenz.
Schweigger 92 (*).
Seebeck 130.
Shields, siehe Ramsay.
Siemens 34.
Silbermann, siehe Favre.
Smale 252 (*).
Spring und Romanoff 138 (*).
Strasser, siehe Liebenow.
Strecker 185. 214.
Suchy, siehe Lorenz.
Sutherland 227.

Tammann 299 (*).
Tegetmeier, siehe Warburg.
Thomsen, J. 180 (*). 181. 185. 211. 214. 217. 218. 225. 229.
Thomson, S. W. 89. 95 (*). 96. 98. 135. 179 (*). 180 (*). 192.
Tolloczko, siehe Haber.
Traube 227.
Tribe, siehe Gladstone.
Trouton 227.

van't Hoff 235. 302.
Vogel 33 (*).
Volta 93. 136. 243.

Waage, siehe Guldberg.
Walden, P. 291. 292 (*).
Warburg, E. 9 (*). 10. 300 (*).
— und Tegetmeier 10 (*). 11 (*). 301 (*).
Weber, O. H., siehe Lorenz.
Wehnelt 45.
Weston 72.
Weyrauch 176 (*).
Wheatstone 247.
Wiedeburg 34 (*). 37. 39. 41. 42. 43.
Wiedemann, E. 4 (*). 34. 72. 92.
— und Negbauer 98 (*). 104. 105.
Wöhler, L. 232 (*).
Woestyn 191.
Wulf 232 (*).

Sach-Register.

Aetzalkalien, siehe Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd.
Aluminium-Brom-Platin. E. M. K. 98.
— im Brennstoffelement 163.
Amorphe Körper in Ketten 99.
Anionen 289.
Antimonsulfür, E. M. K. mit *Zn* und *Pt* 103.
—, siehe auch Spiessglanz.
Apparate von Andrews zur Bestimmung der thermoelektromotorischen Kraft 136.
— von Garrard zur Bestimmung der Zersetzungsspannung 249.
— von Gockel zur Bestimmung des Einflusses der Stromdichte auf die Polarisation 35.
— von Haber und Brunner, Normalelektroden 171.
— von Haber und Tolloczko zur Bestimmung der Polarisation 228.
— von Le Blanc und I. Brode zur Bestimmung der Zersetzungsspannung 284. 285.
— von Liebenow und Strasser, Montierung des Thermoelementes 155.
— von Liebenow und Strasser, Normalelektrode 154.
— von Lorenz, Ofen zur Aufnahme von Cylinderröhren 212.
— von Lorenz, Ofen zur Aufnahme von V-Röhren 14.
— von Lorenz, Polarisationsgalvanometer 72.
— von Lorenz, Schutzhülle für das Thermoelement 13.
— von Lorenz zur Bestimmung der Daniellketten 109. 115. 116. 117. 122.
Apparate von Lorenz zur Bestimmung der freien Energie 196. 197. 198. 205. 211. 212.
— von Lorenz zur Bestimmung der Gleichgewichte 140.
— von Lorenz zur Bestimmung der Legierungspotentiale 139. 144.
— von Lorenz zur Bestimmung der Polarisation 12. 48. 49. 78. 209. 221.
— von Lorenz zur Bestimmung der Zersetzungsspannung 246. 268. 278. 279.
— von Luggin zur Bestimmung der Kapillarelektrizität 88.
— von Ostwald zur Bestimmung der E. M. K. des Schmelzvorganges 194.
— von Poincaré zur Bestimmung der thermoelektromotorischen Kraft 194.
— von Reed zur Prüfung des Brennstoffelementes 151. 152.
— von Richards zur Bestimmung von Konzentrationsketten 126.
— von Thomson, W., zur Bestimmung von Ketten mit Glas als Elektrolyt 95.
— von Wiedemann zur Bestimmung von Ketten mit gepulverten Substanzen 99.
Associierte Moleküle 291.
Augit, Polarisation 10.

Bariumchlorid, freie Energie 229.
Bariumchlorür, freie Energie 229.
Bariumchromat, E. M. K. mit Zink und Platin 103.
Beryll, Polarisation 10.
Beweglichkeit der Ionen 298.

Blei-Brom-Platin, E. M. K. 96.
Blei-Bleibromid-Brom-Platin, E. M. K. 96.
Blei, E. M. K. des Schmelzpunktes 194.
—, Gleichgewicht mit Zink 138.
— im Brennstoffelement 151.
—, kapillarelektrische Erscheinungen 88.
Bleibromid, freie Energie 205. 266.
—, Polarisation 4. 25 39. 65.
—, Schmelzpunkt 26.
—, Stomausbeute und Polarisation 60.
—, verschiedene Ketten mit *Zn, Pb, Ag, Cu, Pt* 102.
Bleichlorid, Eisen und Platin, E. M. K. 93.
—, E. M. K. der Kette $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$ 107. 108.
—, freie Energie 195. 258. 261. 267.
—, Gleichgewicht mit Zink, Blei, Zinkchlorid und E. M. K. 143.
— -ionen 260.
— -kette 23.
—, Kette mit Silber und Zink 194.
—, Kupfer, Platin, E. M. K. 93
—, Polarisation 4. 6. 23. 40. 67. 70 261. 263. 264.
—, Unterbrechung der normalen Polarisationsentladung 76.
—, Reststrom 265.
—, Stromausbeute 261.
—, verschiedene Ketten mit *Zn, Pb, Ag, Pt, Cu* 101. 102.
—, Zersetzungsspannung 242. 252. 260. 267. 273.
—, siehe auch Daniellketten.
Bleiglätte, Zink und Platin, E. M. K. 92.
Bleijodid, Eisen und Platin, E. M. K. 93.
—, freie Energie 258.
—, Kupfer und Platin, E. M. K. 93.
—, Polarisation 4. 27. 36. 71.
—, Schmelzpunkt 27. 36. 39
—, verschiedene Ketten mit *Zn, Pb, Ag, Cu, Pt* 102.
—, Zersetzungsspannung 242. 252.
Bleioxyd, Eisen und Platin, E. M. K. 93
—, Kupfer und Platin, E. M. K. 93.
Bleisulfid, Thermo-Elektrizität 133.
Bleisuperoxyd im Brennstoffelement 164.
Borax, Thermo-Elektrizität 131.
Borsaures Kobalt, siehe Kobaltborat.
Brennstoff, elektrizitätserzeugender 149.
Brennstoffelement 147.
— und Knallgaskette 168.
—, Vorlesungsversuch 165.

Calciumchlorid, Eisen und Platin, E. M. K. 93.
—, Kupfer und Platin, E. M. K. 93.
Chrom im Brennstoffelement 163.
Chromsaures Barium, siehe Bariumchromat.

Daniellketten, Beziehungen untereinander 105.
—, Beziehungen zu den Einzelkombinationen 108. 110.
—, $Hg \mid HgCl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn$ 125.
—, $Pb \mid PbCl_2 \mid PtBr_2 \mid Pb$ 110.
—, $Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$. 114. 116.
—, $Pb \mid PbCl_2 \mid KCl, NaCl \mid AgCl \mid Ag$ 110. 112.
—, $Pb \mid PbCl_2 \mid KCl, NaCl \mid AgBr \mid Ag$ 110. 113.
—, $Pb \mid PbCl_2 \mid KCl, LiCl \mid AgCl \mid Ag$ 117.
—, $Pb \mid PbBr_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$ 112.
—, $Pb \mid PbBr_2 \mid KCl, NaCl \mid AgBr \mid Ag$ 112.
—, $Pb \mid PbBr_2 \mid KCl, KBr \mid PbCl_2 \mid Pb$ 112
—, $Pb \mid PbBr_2 \mid KCl, NaCl \mid AgBr \mid Ag$ 110.
—, $Pb \mid PbBr_2 \mid KCl, NaCl \mid PbCl_2 \mid Pb$ 112.
—, $Zn \mid ZnCl_2 \mid AgCl \mid Ag$ 114. 121. 192.
—, $Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$ 108. 110. 114. 120.
—, $Zn, Pb \mid ZnCl_2, PbCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$ 183.
—, $Zn \mid ZnCl_2 \mid SnCl_2 \mid Sn$ 125. 191.
—, $Zn \mid ZnBr_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$ 108. 110.
—, verschiedene 100. 101.
Depolarisation 45.
— und freie Energie 47. 189.

Depolarisation und Gesetz von Faraday 49. 52.
— und Stromausbeute 57.
—, siehe auch Polarisation.
Dielektrizitätskonstante 294.
Dissociation 289. 292. 297.

Eisen, Glas, Kohle, E. M. K. 94.
— —, Kupfer, E. M. K. 94.
— —, Platin, E. M. K. 94.
— im Brennstoffelement 147. 151. 153. 155. 162. 163. 165.
—, Passivität 79. 166.
—, Schwefelleber, E. M. K. 92.
Eisenoxyd, Thermoelektrizität 133.
Elektrodenmaterial, Wirkung bei der Zersetzungsspannung 242.
Elektrolytische Dissociation, siehe Dissociation.
Elektromotorische Kraft und chemische Wärme 176.
— Kräfte, siehe auch „Ketten".
Elektrophor, Energie 178.
Endotherme Verbindungen 177.
Energie 176.
Exotherme Verbindungen 177.

Faradaysches Gesetz 289.
— — und Polarisation 47. 52.
— — und Depolarisation 60.
Feste Körper, Elektrolyse 290.
Flussspat, Polarisation 10.
Freie Energie, Formel von Gibbs-Helmholtz 8. 11. 32. 47. 104. 108. 176. 181.
— — und Depolarisation 47. 189.
— — — Polarisation 32. 50.
— — — Schmelzpunkt 192.

Galvanometer zur Polarisationsentladung 72.
Gase, Löslichkeit in Schmelzen 53.
Gebundene Energie 181.
Gesamtenergie 181.
Glas, E. M. K. zwischen verschiedenen Elektroden 92. 93. 94 95.
—, Polarisation 2 3. 9.
—, Thermoelektrizität 130. 132.
Gleichgewichte, $Pb, Zn, PbCl_2, ZnCl_2$ 142.
Glüherscheinungen an den Anoden 45.
Gold, Thermoelektrizität 133.
Graphit, siehe Kohle.

Jacqueselement 150.

Ionenkonzentration 301.
Ionentheorie 289.

Kadmium im Brennstoffelement 151.
Kadmiumbromid, freie Energie 225.
—, Polarisation 85.
—, Zersetzungsspannung 252.
Kadmiumchlorid, freie Energie 225.
—, Polarisation 83.
—, Zersetzungsspannung 252.
Kadmiumjodid, Polarisation 37.
—, Zersetzungsspannung 252.
Kalialaun, Polarisation 6.
Kaliumbichromat im Brennstoffelement 164.
Kaliumbisulfat im Brennstoffelement 150.
Kaliumchlorat, Eisen u. Platin, E. M. K. 93.
— im Brennstoffelement 164.
—, Kupfer, Platin, E. M. K. 93.
—, Thermoelektrizität 137.
Kaliumchlorid, Thermoelektrizität 137.
Kaliumjodid, Zersetzungsspannung 240. 241. 242. 252.
Kaliumkarbonat, Eisen und Platin, E. M. K. 93.
—, Kupfer, Platin, E. M. K. 93.
—, Polarisation 5.
—, Thermoelektrizität 137.
Kaliumnitrat, Polarisation 36.
—, Thermoelektrizität 137.
Kalkspat, Polarisation 8.
Kapillarelektrische Erscheinungen 86.
Kationen 289.
Kerze, Elektrizität erzeugende 149.
Ketten, Chloride, Bromide, Jodide 106.
—, Daniellelemente 108.
—, elektromotorische Kräfte 92.
—, freie Energie 176.
—, Konzentrationsketten 125.
—, thermoelektromotorische Kräfte 130.
Knallgas, freie Energie 231.

Knallgaskette und Brennstoffelement 168.
Kobaltborat E. M. K. mit *Zn* und *Pt* 103.
Kohle, Brom, Platin, E. M. K. 98.
— im Brennstoffelement 94. 147. 151. 153. 157. 163. 165.
—, Reaktion mit Ätznatron 175.
Konzentrationsketten 125. 129.
Kohlenoxyd, Reaktion mit Ätznatron 174.
Konvektionsstrom 244.
Kristallinische Körper in Ketten 99.
Kupfer im Brennstoffelement 151. 153. 163.
Kupfer, Kupfersulfat, Silberbromid, Silber, E. M. K. 100.
—, Passivität 167.
—, Platin, E. M. K. mit verschiedenen Elektrolyten 93.
— -Schwefelleber, E. M. K. 92.
—, Thermoelektrizität 133. 137.
Kupferchlorid, E. M. K. mit *Cu* und *Pt* 103.
Kupferchlorür, E. M. K. mit *Zn* und *Pt* 103.
Kupferoxyd im Brennstoffelement 163.
Kupfersulfat, Polarisation 6.
Kupfersulfid, Polarisation 2.
— im Brennstoffelement 150.
Kupfersulfür, E. M. K., mit *Zn* und *Pt* 103.
—, Polarisation 2.

Ladungsdauer und Polarisation 65.
Legierungspotentiale 138.
Lippmannsche Kurve 87.
Löslichkeit von Gasen in Schmelzen 53.
— — — Elektroden 54.
— — Metallen in Schmelzen 53.
— — Metalloiden in Schmelzen 53.
Luftelektrode im Brennstoffelement 170. 172.
Luftgebläse im Brennstoffelement 150.

Magnesium im Brennstoffelement 164.
Mangansulfat, Polarisation 6.
Mangansuperoxyd im Brennstoffelement 164.
Manganverbindungen im Brennstoffelement 170.
Massenwirkungsgesetz 293.
Metalldampfelektroden 83.
Metalle, Löslichkeit in Schmelzen 53.
Metallnebel, Einfluss auf die Polarisation 55.
Metalloïde, Löslichkeit in Schmelzen 53.
Metamorphosen der Energie 178.
Methoden, Brennstoffelement 147.
—, freie Energie 182.
—, Herstellung von Elementen mit Chlorelektroden 17.
—, kapillarelektrische Erscheinungen 86.
—, Konstruktion von Ketten mit *Cl*-Elektroden 107.
—, Konzentrationsketten 125.
—, Legierungspotentiale 138.
—, Polarisation 1. 10. 11. 16. 34.
—, Polarisationsentladung 71. 74. 77. 78. 83.
—, Störung der Polarisation durch Depolarisationsvorgänge 45. 48. 75.
—, thermoelektromotorische Kräfte 130.
—, Zersetzungsspannung 236.
—, — nach Berthelot 244.
—, — — Faraday 239.
—, — — Garrard 249.
—, — — Helmholtz 244.
—, — — Le Blanc 244.
—, — — Lorenz 245. 246.
—, — — Nernst, Glaser, Bose 244.
—, — von geschmolzenem Ätznatron, nach Le Blanc und J. Brode 284. 285.
—, — — nach Lorenz und Sacher 278. 279.
—, — — Bleichlorid, nach Lorenz und Sacher 268. 272. 273. 274.

Natriumchlorid, Eisen und Platin, E. M. K. 93.
—, Kupfer, Platin, E. M. K. 93.
—, Polarisation 6

Natriumformiat, Umsetzung mit Ätznatron 174.
Natriumhydroxyd im Brennstoffelement 150. 157. 161. 165.
—, Polarisationsentladung 77.
—, Zersetzungsspannung 278.
Natriumjodid, Zersetzungsspannung 252.
Natriumkarbonat, Thermoelektrizität 131.
Natriumnitrat, Polarisation 36.
Natriumnitrit, Polarisation 36.
Natriumoxalat, Umsetzung mit Ätznatron 174.
Natriumphosphat, Eisen und Platin, E. M. K. 93.
Natriumsulfat, Eisen u. Platin, E. M. K. 93.
—, Kupfer und Platin, E. M. K. 93.
—, Polarisation 5.
Natriumsuperoxyd im Brennstoffelement 164. 168.
Neusilber im Brennstoffelement 151.
Nichtwässerige Lösungen 291.
Nickel im Brennstoffelement 151. 157. 163. 165. 166.
—, Passivität im Brennstoffelement 167.
Nitrate im Brennstoffelement 148.
—, Kette mit Zinn und Silber 195.
Normalelektrode 154. 171.

Ofen, elektrizitätserzeugender 150.
Ohmsches Gesetz 1.

Passivität des Eisens 79.
— der Metalle in Ätzalkalien 157. 162. 165.
Peltier, Effekt 136.
Platin im Brennstoffelement 163.
—, Passivität im Brennstoffelement 168.
—, Thermoelektrizität 130. 132. 133. 137.
Polarisation 1.
— an Metalldampfelektroden 83.
—, Einfluss der Löslichkeit von Gasen in Elektroden 53. 54.
—, — — — Metallen 53.
Polarisation, Einfluss der Löslichkeit von Metalloïden 53.
—, — — Metallnebel 55.
—, — — Stromdichte 33.
—, — — Temperatur 11.
—, — — Verbindungsstufen 55.
—, Henrysches Gesetz 66.
—, kombinierte Störungen 56.
— -Störungen 45.
—, Theorie der Depolarisation 53.
— und freie Energie 32. 50. 189.
— — Gesetz von Faraday 47. 52.
—, Zeitphänomene 65.
—, Zusammenhang mit der Ladungsdauer 65.
Polarisationsentladung 15.
—, Methode 71.
—, Normale Form der 71.
— und Depolarisation 75.
—, Zusammensetzung mit verschiedenen Ionen 77.
Polarisationsgalvanometer 72.
Polymerisationsfaktor 294.

Quarz, Polarisation 10.
Quecksilber, Brom, Platin, E. M. K. 98.
—, Jod, Platin, E. M. K. 98.
—, Kapillarspannung 87.
—, kapillarelektrische Erscheinungen 91.
Quecksilberbromid, verschiedene Ketten mit *Zn, Ag, Pb, Pt* 103.
Quecksilberchlorid, verschiedene Ketten mit *Zn, Ag, Pt* 103.
—, siehe auch Daniellketten.
Quecksilberjodid, Polarisation 43.
—, Umwandlungspunkt 100.

Reststrom 238.

Salpeter, Eisen und Platin, E. M. K. 93.
— im Brennstoffelement 148.
—, Kupfer und Platin, E. M. K. 93.
—, siehe Kaliumnitrat.
Salzsäure, Zersetzungsspannung 242.
Schwefelleber, Eisen und Kupfer, E. M. K. 92.

Silber, Bleibromid, Platin, E. M. K. 99.
—, Bleichlorid, Platin, E. M. K. 99.
—, Bleijodid, Platin, E. M. K. 99.
—, Brom, Platin, E. M. K. 97.
— im Brennstoffelement 157. 164.
—, Jod, Platin, E. M. K. 97.
—, Kette mit Blei und Zinkchlorid 194.
—, — — Zinn und Nitraten 195.
—, Passivität im Brennstoffelement 167.
—, Silberbromid, Brom, Platin, E. M. K. 97.
—, — Bleibromid, Blei, E. M. K. 100.
—, Silberchlorid, Chlor, Kohle, E. M. K. 98.
—, — fest, Silberchlorid geschmolzen, Silber, E. M. K. 100.
—, Silberjodid, Jod, Platin, E. M. K. 97.
—, Quecksilberjodid, Platin, E. M. K. 100.
—, Thermoelektrizität 133. 135.
Silberbromid, freie Energie 217. 257.
—, Polarisation 6. 7. 8. 30.
—, verschiedene Ketten mit *Zn, Ag, Pb, Pt* 102.
—, Zersetzungsspannung 252.
—, siehe auch Daniellketten.
Silberchlorid, Eisen und Platin, E. M. K. 93.
—, E. M. K. der Kette $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$ 107.
—, freie Energie 208. 211. 257.
—, Kette 29. 212.
—, Polarisation 6. 8. 28.
—, Revision der verschiedenen Messungen über freie Energie 215.
—, Stromausbeute und Polarisation 61.
—, verschiedene Ketten mit *Zn, Ag, Pb, Pt* 102.
—, Zersetzungsspannung 242. 252.
— zwischen Silberelektroden, thermoelektrisches Verhalten und Niederschlag von *Ag* 133.
—, siehe auch Daniellketten.
—, — — Konzentrationsketten.
Silberjodid, freie Energie 219. 257.
—, Polarisation 6. 7. 8. 31.
—, Thermoelektrizität 133.
—, Umwandlungspunkt 7. 100.
—, verschiedene Ketten mit *Zn, Ag, Pb, Pt* 103.
—, Zersetzungsspannung 252.
Silbernitrat, Eisen und Platin, E. M. K. 93.
—, Polarisation 5.
— zwischen Silberelektroden, Messung der thermoelektromotorischen Kraft 135.
— siehe auch Konzentrationsketten.
Silbersulfid, Polarisation 2.
Silicium im Brennstoffelement 164.
Silikate, Polarisation 9.
Spannungsschwall 79.
Spezifische Wärme 184.
Spiessglanz und Metalle, E. M. K. 92.
Steinsalz, Polarisation 10.
Stromausbeute und Depolarisation 57.

Temperaturkoëffizient in d. Gleichung von Gibbs-Helmholtz 182.
Thalliumsulfid, E. M. K. mit *Zn* und *Pt* 103.
Thermoelektromotorische Kräfte 130.
Thomsonsche Regel 179. 180.
Titan im Brennstoffelement 164.
Topas, Polarisation 10.
Turmalin, Polarisation 10.

Valenzen 289.
Verbindungsstufen, Einfluss auf die Polarisation 55.
Versuchsanordnungen, siehe Apparate und Methoden.

Wärme, chemische 176.
—, spezifische 184.
Wärmetönung beim Schmelzpunkt und freie Energie 192.
—, Konstanz derselben 187.
—, Umrechnung 184.
Wanderung der Ionen 290.
Wasser, Zersetzungsspannung 242. 252.
Wehnelt, Unterbrechen mit geschmolzenen Salzen 45.

Wismutbromid, Polarisation 41.
Wismutchlorid, Eisen und Platin, E. M. K. 93.
—, Kupfer, Platin, E. M. K. 93.
Wismutoxyd, Eisen und Platin, E. M. K. 93.
—, Kupfer und Platin, E. M. K. 93.

Zersetzungsspannung 236.
—, Bleichlorid 273.
—, Natriumhydroxyd 278.
Zinn, E. M. K. beim Schmelzpunkt 195.
—, Kette mit Silber und Nitraten 195.
—, Thermoelektrizität 135. 136.
Zinnchlorid, Zersetzungsspannung 246.
Zinnchlorür, Zersetzungsspannung 242.
—, zwischen Zinnelektroden, Thermoelektromotorische Kraft 136.
—, siehe auch Daniellketten.
Zinnober und Metalle, E. M. K. 92.
Zinnsulfür, Thermoelektrizität 133.
Zink, Bleiglätte, Platin, E. M. K. 92
—, Brom, Platin, E. M. K. 97.
—, Glas, Kupfer, E. M. K. 92.
—, —, Messing (vergoldet), E. M. K. 94.
—, Gleichgewicht mit Blei 138.
—, Jod, Platin, E. M. K. 97.
—, kapillarelektrische Erscheinungen 90.
—, Schmelzpunkt 20.
Zink, Thermoelektrizität 136. 138.
—, Zinn, Zinkchlorid, Zinnchlorid, E. M. K. 191.
—, Zinksulfat, Silberbromid, Silber, E. M. K. 100.
Zinkamalgam, Glas, Braunstein, E. M. K. 93.
—, Glas, Kohle, E. M. K. 93.
—, —, Platin, E. M. K. 93.
—, —, Quecksilber, E. M. K. 93.
—, —, Silber, E. M. K. 93.
Zinkbromid, Polarisation 21.
—, Schmelzpunkt 22.
Zinkchlorid, Bildungswärme 186.
—, E. M. K. der Kette $Zn \mid Zn\,Cl_2 \mid Cl_2$ 107.
—, freie Energie 220.
—, Gleichgewicht mit Zink, Blei und Bleichlorid, E. M. K. 143.
—, Kette 17.
—. — mit Silber und Blei 194.
—, Polarisation 17.
—, Schmelzpunkt 21.
—, Siedepunkt 20.
— zwischen Zinkelektroden, Thermoelektrizität 136. 138.
—, siehe auch Daniellketten.
Zinkoxyd, E. M. K. mit Zn und Pt 103.
Zinksulfid, E. M. K. mit Zn und Pt 103.
—, Polarisation 10.

V.75
22

Monographien über angewandte Elektrochemie.
XXII. Band.

Die

Elektrolyse geschmolzener Salze.

Dritter Teil:

Elektromotorische Kräfte.

Von

Richard Lorenz,
Dr. phil., o. Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie am eidg. Polytechnikum in Zürich.

Mit 75 in den Text gedruckten Abbildungen.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF WISCONSIN

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1906.

St. $2.02
JUN 1 1906

Monographien über angewandte Elektrochemie.

Herausgegeben von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien.

Band I. **Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung.** Von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G. Wien. Mit 90 Figuren und 15 Tabellen im Text. Preis Mk. 5.—

Band II. **Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie.** Von Adolphe Minet, Officier de l'Instruction Publique, Herausgeber der Zeitschrift „L'Electrochimie" in Paris. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 57 Figuren und 15 Tabellen im Text. Preis Mk. 7.—

Band III. **Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe der elektrischen Stromes.** Von Dr. Max Le Blanc, ord. Professor und Direktor des Physikalisch-chemischen (Elektrochemischen) Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe. Preis Mk. 6.—

Band IV. **Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis.** Von H. Nissenson, Direktor des Zentral-Laboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg und in Westfalen. Mit 32 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis Mk. 2.40.

Band V. **Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre.** Von Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 101 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis Mk. 7.—

Band VI. **Elektro-Metallurgie des Nickels.** Von Dr. W. Borchers, o. Professor und Vorstand des Laboratoriums für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen. Mit 4 Abbildungen. Preis Mk. 1.50.

Band VII. **Cyanid-Prozesse zur Goldgewinnung.** Von Manuel von Uslar, dipl. Hüttening enieur, unter Mitwirkung von Dr. Georg Erlwein, Vorstand der elektrochemischen Abteilung der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 30 Figuren und 13 Tabellen im Text und 3 Tafeln. Preis Mk. 4.—

Band VIII. **Hypochlorite und elektrische Bleiche.** Technisch-konstruktiver Teil. Von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 266 Figuren und 64 Tabellen im Text. Preis Mk. 12.—

Band IX. **Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle.** Von H. Becker, Elektrochemiker. Herausgeber von „L'Industrie Electrochimique" Paris. Mit 83 Figuren und 3 Tabellen im Text. Preis Mk. 6.—

Band X. **Die elektrolytische Raffination des Kupfers.** Von Titus Ulke, M. E., konsultierender Elektrochemiker, Mitglied der Amer. El. Chem. Soc. und Amer. Inst. Min. Engineers. Ins Deutsche übertragen von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 86 Figuren und 23 Tabellen im Text. Preis Mk. 8.—

Band XI. **Die Galvanoplastik.** Von Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 35 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis Mk. 4.—

Band XII. **Die elektrochemische Industrie Deutschlands.** Von Dr. phil. P. Ferchland. Mit 4 Figuren und Tabellen im Text. Preis Mk. 2.50.

Band XIII. **Carborundum.** Von Francis A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 9 Figuren und 3 Tabellen im Text. Preis Mk. 2.—

Band XIV. **Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel.** Von Sherard Cowper-Coles, London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 13 Figuren und 2 Tabellen im Text. Preis Mk. 1.—

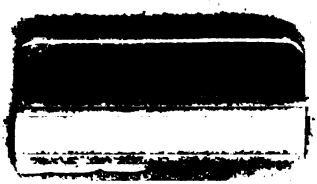
Band XV. **Künstlicher Graphit.** Von Francis A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 14 Figuren und 5 Tabellen im Text. Preis Mk. 3.—

Band XVI. **Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege.** Von Dr.-Ing. Emil Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. Mit 59 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis Mk. 10.—

Fortsetzung auf der dritten Umschlagseite.

89089716229

B89089716229A



89089716229

b89089716229a